## BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



# Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

103 49 665.3

Anmeldetag:

24. Oktober 2003

Anmelder/Inhaber:

Beiersdorf AG, 20253 Hamburg/DE

Bezeichnung:

Insekten abweisendes Textil

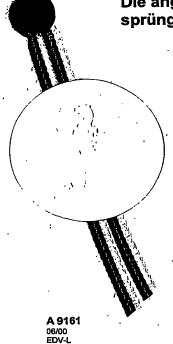
IPC:

A 61 K, A 01 N

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 18. Februar 2005 **Deutsches Patent- und Markenamt Der Präsident** Im Auftrag

Wenner



## Beiersdorf Aktiengesellschaft Hamburg

#### Insekten abweisendes Textil

5

20

30

35

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Textil getränkt mit einer Zubereitung enthaltend 3-(N-n-Butyl-N-acetyl-amino)propionsäureethylester.

Insekten abweisende Mittel (Insektenabwehrmittel, Insektenvertreibungsmittel, Insektenschutzmittel, Repellentien, Repellents) sind Präparate, die zur Abwehr und/oder Vertreibung von Insekten, aber auch Zecken und Milben äußerlich angewendet werden und verhindern sollen, dass Insekten, Zecken und Milben auf der Haut aktiv werden. Insektenabwehrmittel sollen die Haut vor Belästigung durch Blut saugende oder beißende Insekten und andere Parasiten und/oder Lästlinge schützen, indem sie diese abwehren, bevor sie sich auf der Haut niederlassen, so dass es nicht zu Stichen oder Bissen kommt. Die Mittel wirken dementsprechend nicht als Kontaktgifte, sondern nur als Abwehrmittel, da sie die Tiere nicht töten, sondern lediglich vertreiben.

Demgemäß sind im Sinne der vorliegenden Erfindung unter dem Begriff "Insekten abweisende Mittel" nicht nur solche Formulierungen zu verstehen, die gegen Insekten wirksam sind. Vielmehr gilt das nachstehend Gesagte selbstverständlich auch für solche Präparate, die andere blutsaugende oder beißende Parasiten und/oder Lästlinge (z.B. Spinnen) abwehren oder vertreiben, auch wenn dies im Einzelfall nicht erwähnt sein mag.

Stiche oder Bisse von Insekten und anderen Parasiten führen normalerweise zu Quaddelbildung, Rötung und Juckreiz sowie in vereinzelten Fällen zu meist harmlos verlaufenden Infektionen. Insekten, insbesondere Mücken können aber auch Überträger parasitärer und viraler Infektionen (wie z. B. Malaria, Gelbfieber oder Dengue-Fieber) sein. Insgesamt gibt es z. B. nicht weniger als 3000 verschiedene Stechmückenarten, von denen etwa 100 Seuchen verbreiten können. Die Abwehr oder Vertreibung dieser Insekten dient daher insbesondere auch dem Schutz vor solchen Infektionen.

Schon seit Urzeiten werden die Menschen von stechenden oder beißenden Insekten oder anderen Parasiten geplagt. Dementsprechend alt ist das Bedürfnis der Menschheit nach Insektenabwehrmitteln. Eine schon seit der Frühgeschichte bekannte Methode, lästigen oder schädlichen Insekten ihren Aufenthalt in der Nähe des Menschen unattraktiv oder

unangenehm zu machen, ist das Anzünden von Feuern mit aromatisch oder streng riechenden Kräutern oder Hölzern und starker Rauchentwicklung. Auch die Behandlung der Haut mit stark riechenden Substanzen zur Abwehr von Insekten ist bereits seit der Antike bekannt. Um die letzte Jahrhundertwende war eine Reihe natürlicher ätherischer Öle als Insektenabwehrmittel im Gebrauch, so beispielsweise Anisöl, Bergamottöl, Birkenholzteer, Campher, Citronellöl, Eucalyptusöl, Geraniumöl, Kiefernöle, Kokosnußöl, Lavendelöl, Muskatnußöl, Nelkenöl, Orangenblütenöl, Pfefferminzöl, Poleiöle (Pennyroyalöl), Pyrethrum, Thymianöl und Zimtöl.

• 5

20

Wegen ihrer trotz intensiven Geruchs überwiegend unzureichenden Wirksamkeit und ihrer zum Teil mangelnden Verträglichkeit in höheren Konzentrationen wurden diese Stoffe in heutigen Insektenabwehrmitteln weitgehend durch besser wirksame synthetische Substanzen verdrängt. Es handelt sich dabei überwiegend um hoch siedende Flüssigkeiten oder niedrig schmelzende bzw. sublimierende kristalline Stoffe, die bei Raumtemperatur langsam verdampfen. Die meisten Repellent-Wirkstoffe gehören den Stoffklassen der Amide, Alkohole, Ester und Ether an.

Ein viel verwendetes Allround-Repellent ist beispielsweise das N,N-Diethyl-3-methylbenzamid (DEET), welches gegen Stechmücken, Bremsen, Sandfliegen, Zecken, Stechfliegen, Milben, Flöhe und Wanzen wirksam ist. Ferner gebräuchlich ist Dimethylphthalat (Palatinol M, DMP) welches gegen Stechmücken (insbesondere Aedesund Anopheles-Arten) wirkt.

Ein weiterer gebräuchlicher Repellent-Wirkstoff ist der 3-(N-n-Butyl-N-acetyl-amino)propionsäureethylester (auch als Ethylbutylacetylaminopropionat oder Repellent 3535 bezeichnet), welcher sich durch die folgende Strukturformel auszeichnet:

30 Repellent 3535 ist gegen Stechmücken (Aedes aegypti, Anopheles albimanus), Tsetsefliegen (Glossinae) und Bremsen (Tabanidae) wirksam.

Insekten orientieren sich optisch und mit Hilfe "chemischer Sinne" nach Licht, Form und Farbe, Wärme und Luftfeuchtigkeit sowie dem Gehalt der Luft an Kohlendioxid und 6713Wzbe203056

Duftstoffen. Hierzu gehören verschiedene Aminosäuren sowie Ammoniak, Milch- und Buttersäure. Sie "erkennen" für sie viel versprechende Wirtsorganismen insbesondere an deren Körpertemperatur, dem Kohlendioxidausstoß und der durch die kutane Mikroflora erzeugten und emittierten Geruchsstoffe. Die Lockstoffe werden in Richtung zunehmender Konzentration aufgesucht (*P. Finkel, E. Siemer, "Repellents zur dermalen Anwendung", Apoth.J.* 8, 1986, S. 32-37).

Man stellt sich nun die Wirkungsweise von Repellent-Wirkstoffen so vor, dass diese nach der Applikation langsam verdampfen und dadurch dicht über der Haut einen Duftmantel bilden, der auf die Insekten abstoßend wirkt, indem die Wirkstoffe auf die für den "Geruchssinn" verantwortlichen Sensoren der Insekten ansprechen. Sie greifen damit störend in den Lockmechanismus ein. Nach dem Auftragen eines Insektenabwehrmittels fliegen die Insekten bereits in einiger Entfernung von der Haut wieder ab; sie machen sozusagen "einen Bogen" um die behandelten Hautpartien. Mit nachlassender Wirkung nähern sie sich mehr und mehr, bis schließlich die Konzentration der Repellents so weit abgesunken ist, dass der erste Kontakt bzw. Stich stattfindet. Die Wirkungsweise der Repellentien beschränkt sich also darauf, die körpereigenen Geruchsstoffe zu überdecken und mit einer abstoßenden Duftkomponente zu versehen.

Insektenabwehrmittel werden in Form von Lösungen, Emulsionen, Gelen, Stiften, Rollern, Pump-Sprays und Aerosol-Sprays angeboten, wobei Lösungen und Sprays den Hauptteil der im Handel erhältlichen Produkte bilden. Basis für beide Produktformen sind meist alkoholische bzw. wässrig-alkoholische Lösungen unter Zusatz fettender Substanzen und leichter Parfümierungen. Die Wirkungsdauer der Mittel nimmt üblicherweise mit der Konzentration des Insekten abwehrenden Wirkstoffes im Fertigprodukt zu, welche in der Regel zwischen 20 und 70 Gew.-% beträgt. Sie ist ferner von der Schichtdicke beim Auftragen abhängig sowie von der Intensität der Schweißabsonderung und der Außentemperatur.

Nachteilig am Stande der Technik herkömmlicher Insektenabwehrmittel ist die Wirkstoffabgabe von Repellent-Wirkstoffen (Freisetzungskinetik). In aller Regel werden die Wirkstoffe nur kurze Zeit nach der Applikation in für die Wirkung ausreichend großen Mengen freigesetzt. Mit zunehmender Zeitdauer fällt die Konzentration des den Duftmantel bildenden Repellents immer weiter ab. Die Wirkungsdauer zum Stande der Technik zu zählender Insektenabwehrmittel ist daher sehr begrenzt. Sie beträgt meist nicht mehr als 2 Stunden. Um die Wirkungsdauer zu erhöhen, muss die Konzentration an Repellentien in der Zubereitung entsprechend hoch gewählt werden. Dies führt aber bei Insektenabwehrmitteln

5

10

15

20

30

auf Emulsionsbasis (insbesondere bei O/W-Emulsionen) zu formulierungstechnischen Problemen. Die Stabilität (Langzeitstabilität, Temperaturstabilität, Transportstabilität) der O/W-Emulsion ist nur gering, da eine hohe Konzentration an Repellentien (insbesondere 3die Grenzflächeneigenschaften von (N-n-Butyl-N-acetyl-amino)propionsäureethylester) Emulgatoren stören. Als Folgen können dann u.a. auftreten: eine Phasentrennung, ein "Aufrahmen" der lipophilen Phase und/oder die Ausscheidung von Feststoffen aus der allgemein aber andererseits ein sind O/W-Emulsionen Zubereitung. Applikationsmedium für kosmetische oder dermatologische Wirkstoffe, da sie, beispielsweise im Vergleich zu alkoholische Lösungen, besonders hautfreundlich sind (weil sie die Haut nicht austrocknen). Ferner werden sie Ölen und W/O-Emulsionen vorgezogen, da sie besonders schnell in die Haut einziehen ohne einen sichtbar und/oder fühlbaren Fettfilm auf dieser zurück zu lassen.

Als Problem des Standes der Technik ist bei Repellent-haltigen O/W-Emulsionen nicht nur eine relativ kurze Wirkungsdauer zu beklagen. Ferner tritt bei diesen Zubereitungen die Insekten abwehrende Wirkung erst nach einer gewissen "Einwirkungszeit" oder "Induktionszeit" in Kraft, denn der Repellent-Wirkstoff wird, aufgrund seiner relativ hohen Affinität zu den Emulgatoren/Stabilisatoren der O/W-Emulsion relativ schwer und zeitverzögert (im Vergleich zu anderen Produktformen, z.B. Lösungen) freigesetzt.

20

5

10

15

Als Folge dieser Mängel des Standes der Technik konnten in der Praxis daher bis heute keine stabilen O/W-Rezepturen formuliert werden, die eine Repellent-Konzentration von über 20 Gewichts-% aufweisen, sofort nach der Anwendung ihre Wirkung entfalten und eine lang anhaltende Wirkungsdauer aufweisen.

30

35

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, den Nachteilen des Standes der Technik abzuhelfen und stabile kosmetische oder dermatologische O/W-Emulsionen zur Insektenabwehr zu entwickeln, welche sich durch eine hohe, gleichmäßige, schnell eintretende und lang anhaltende Wirksamkeit auszeichnen.

Insekten abwehrende Zubereitungen werden dem Verbraucher meist in größeren Vorratsbehältnissen angeboten. Diese Vorratsbehältnisse haben jedoch meist den Nachteil, dass sie beim Transport (beispielsweise in der Hand-, Jacken- oder Hosentasche) einen viel zu großen Raum einnehmen und der Verbraucher folglich unverhältnismäßig großen Mengen an Repellent mit sich "herum schleppt". Allzu häufig verzichten die Verbraucher daher auf die Mitnahme (und spätere Anwendung) von Repellentien.

Ferner wird dem Verbraucher für unterschiedliche Anwendungsformen wie beispielsweise dem Schutz der Haut, der Befreiung von (insbesondere geschlossenen) Räumen von Insekten und anderen Lästlingen, dem Schutz der Kleidung durch "Mottenfraß", der Vertreibung von "Schädlingen" (z.B. Fliegen, Küchenschaben, Silberfische, etc.) aus Küche, Bad und anderen Wohnräumen, eine Vielzahl unterschiedlicher Repellent-Produkte (mit zum Teil aus gesundheitlich bedenklichen und aus Umweltschutzgründen fragwürdigen Wirkstoffen) angeboten. Die große Vielfalt der Produkte verwirrt häufig den Verbraucher. Auch ist seine Neigung gering, für jede spezielle Applikationsform ein eigenes Produkt zu erwerben, bei sich zu führen und anzuwenden. Nicht zuletzt haben viele Verbraucher aus Umwelt- und Gesundheitsgründen große Hemmungen, mit der "chemischen Keule" gegen die Lästlinge vorzugehen und würden lieber die aus der Kosmetik her bekannten "sanften" Methoden und Wirkstoffe anwenden.

Es war daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die benannten Mängel des Standes der Technik abzuhelfen und ein einfach zu handhabendes und bequem zu dosierendes Repellent zu entwickeln, dessen Anwendungsbereich nicht nur auf die Kosmetik beschränkt ist.

Überraschend gelöst wird die Aufgabe durch ein Textil enthaltend Baumwollfasern getränkt mit einer Zubereitung enthaltend 3-(N-n-Butyl-N-acetyl-amino)propionsäureethylester.

Erfindungsgemäß vorteilhaft handelt es sich bei der Zubereitung, mit welcher das Tuch getränkt wird, um eine Öl-in-Wasser-Emulsion (O/W-Emulsion).

Zwar sind Repellent-haltige O/W-Emulsionen an sich bekannt. So beschreibt beispielsweise die DE 102 00 731 derartige Zubereitungen, doch konnte diese Schrift nicht den Weg zur vorliegenden Erfindung weisen, da in ihr die für den Fachmann überraschenden Effekte, welche sich aus der erfindungsgemäßen Kombination von Textil und Zubereitung ergeben, nicht offenbart sind.

30

5

10

15

20

Ferner finden sich im Stand der Technik Beschreibungen von Tüchern, die mit Repellenthaltigen Zubereitungen getränkt sind:

 US 4904524 beschreibt ein Tuch mit "beads" welches mit einer Zubereitung getränkt ist, die wasserunlösliche Wirkstoffe enthält und als "insect repellent wipe" verwendet werden kann. Der Wirkstoff 3-(N-n-Butyl-N-acetyl-amino)propionsäureethylester sowie Baumwollfasern sind jedoch nicht offenbart.

- WO 89/03639 beschreibt Tücher, die mit bestimmten Repellent-Wirkstoffen beladen sein können. Der Wirkstoff 3-(N-n-Butyl-N-acetyl-amino)propionsäureethylester sowie Baumwollfasern sind jedoch nicht offenbart.
- JP 07003243 offenbart ein Tuch mit anorganischen Mikrokapseln, welches mit langsam entweichenden Repellentien beladen ist. Das erfindungsgemäße Repellent ist jedoch nicht in anorganischen Kapseln mikroverkapselt.
- JP 01006199 offenbart mit Repellentien imprägnierte Papiere, die mit einem Plasik-Film beschichtet sind. Derartige Substrate fallen jedoch nicht unter den Begriff Textilien. Auch ist der Wirkstoff 3-(N-n-Butyl-N-acetyl-amino)propionsäureethylester sowie Baumwollfasern sind offenbart.
- JP 11042726 beschreibt Substrate mit eingekapselten Wirkstoffen.
- DE 2831275 beschreibt Papiertaschentücher mit einer alkoholischen Zubereitung enthaltend Repellentien.
- Diese Schriften konnten nicht den Weg zur vorliegenden Erfindung weisen, denn die erfindungsgemäßen Textilien (womit auch immer die erfindungsgemäß verwendeten Textilien eingeschlossen sind) weisen gegenüber dem Stand der Technik die folgenden Vorteile auf:
  - Die erfindungsgemäßen, Baumwollfasern enthaltenden Textilien geben das erfindungsgemäße Repellent stärker an die Haut ab (d.h. es werden größere Mengen an Repellent auf die Haut aufgetragen) als den Substraten des Standes der Technik.
  - Das erfindungsgemäße Repellent kann in deutlich höheren Konzentrationen (bezogen auf seine Konzentration in der Zubereitung) in die Zubereitung eingearbeitet und auf das Textil aufgebracht werden, ohne dass es zu den aus dem Stand der Technik bekannten Stabilitätsproblemen (s.o.) kommt. Das Textil wirkt überraschend als Stabilisator für die erfindungsgemäße Zubereitung.
  - Daraus folgend kann die Konzentration an Stabilisatoren/Emulgatoren in der Zubereitung deutlich vermindert werden, wodurch die Zubereitung hautfreundlicher und schneller gegen Insekten (etc.) wirksam wird.
  - Die erfindungsgemäßen Textilien/Produkte weisen nach der Anwendung eine besonders schnelle und besonders lang anhaltende abschreckende Wirkung auf Insekten und andere Lästlinge auf.
  - Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können dünnflüssiger zubereitet werden als dies bei herkömmlichen Zubereitungen der Fall ist, sowie einen deutlich geringeren Gehalt an Ölkomponenten aufweisen, wodurch die Repellent-Zubereitung nach dem Auftragen besonders schnell auf die Haut einzieht ohne einen fettig-glänzenden Film auf der Haut zurück zu lassen.

5

10

20

30

- Das Tuchmaterial ist besonders umweltfreundlich.
- Das erfindungsgemäße Tuch samt Zubereitung kann sowohl vor als auch nach der Anwendung auf der Haut (und/oder den Haaren und Nägeln) zur Insektenabwehr im das Tuch umgebenden Raum eingesetzt werden.

5

## Das erfindungsgemäße Textil

Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung ist es, wenn der Textilstoff des erfindungsgemäßen Textils gebildet wird aus

1-30 Gewichts-% Baumwollfasern,

10 9-80 Gewichts-% Viskosefasern und

19-90 Gewichts-% Polyester,

jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Textils.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind dabei Textilien, die dadurch gekennzeichnet sind, dass der Gehalt an Baumwollfasern im Textil zur Textiloberfläche hin zunimmt.

Erfindungsgemäß vorteilhaft handelt es sich bei dem Textil um ein Tuch aus Vlies-Material.

Erfindungsgemäß bevorzugt werden Textilien eingesetzt, welche aus Vlies bestehen, ins-20 besondere aus wasserstrahlverfestigten und/oder wasserstrahlgeprägten Vlies.

Erfindungsgemäß vorteilhaft weist das erfindungsgemäße Textil an der Oberfläche einen Baumwollanteil bis 30 Gewichts-% und im Inneren einen Baumwollanteil bis 10 Gewichts-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Textils, auf.

Die erfindungsgemäßen Textilien können glatt oder auch oberflächenstrukturiert (beispielsweise genoppt oder gelocht) sein. Erfindungsgemäß bevorzugt sind oberflächenstrukturierte Textilien.

30 Derartige Textilien können Makroprägungen jeden gewünschten Musters aufweisen.

Es hat sich als vorteilhaft herausgestellt für das Tuch, wenn dieses ein Gewicht von 35 bis  $120~g/m^2$ , vorzugsweise von 40 bis  $60~g/m^2$ , hat (gemessen bei  $20~^{\circ}\text{C} \pm 2~^{\circ}\text{C}$  und bei einer Feuchtigkeit der Raumluft von  $65~\% \pm 5~\%$  für 24 Stunden).

35

Die durchschnittliche Dicke des Vlieses beträgt vorzugsweise 0,4 mm bis 2 mm, insbesondere 0,6 mm bis 1,2 mm (gemessen nach der Methode ERT 30.5-99).

neben können **Textils** den des Vliesstoff für Ausgangsmaterialien erfindungsgemäßen Faserstoffen zusätzlich generell alle organischen und anorganischen Faserstoffe auf natürlicher und synthetischer Basis verwendet werden. Beispielhaft seien Zellulose, Jute, Hanf, Sisal, Seide, Wolle, Polypropylen, Polyethylenterephthalat (PET), Polyhydroxyalkanoat, Polylactid, Polyurethane, Polyvinylderivate, Aramid, Nylon, Celluloseester und/oder Polyethylen sowie auch mineralische Fasern wie Glasfasern oder Kohlenstoffasern angeführt. Die vorliegende Erfindung ist aber nicht auf die genannten Materialien b eschränkt, sondern es können eine Vielzahl weiterer Fasern zur Vliesbildung eingesetzt werden. Es ist insbesondere vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung, wenn die eingesetzten Fasern nicht wasserlöslich sind.

Darüber hinaus können die Fasern auch eingefärbt sein, um die optische Attraktivität des // (lieses betonen und/oder erhöhen zu können. Die Fasern können zusätzlich UV-Stabilsatoren und/oder Konservierungsmittel enthalten.

15

20

10

Die zur Bildung des Tuches eingesetzten Fasern weisen vorzugsweise eine Wasseraufnahmerate von mehr als >20 mm/[10 min] (gemessen mit dem EDANA Test 10.2-96), auf.

Ferner weisen die zur Bildung des Tuches eingesetzten Fasern vorzugsweise ein Wasseraufnahmevermögen von mehr als >9 g/g (gemessen mit dem EDANA Test 10.2-96), auf.

Vorteilhafte Tücher im Sinne der vorliegenden Erfindung haben eine Reißkraft von insbesondere (gemessen nach der Methode ERT 20.2-89)

im tro

[N/50mm]

im trockenen Zustand Maschinenrichtung

>70, vorzugsweise >80

Querrichtung

m getränkten Zustand Maschinenrichtun

>28, vorzugsweise >30 >50, vorzugsweise >60

im getränkten Zustand Maschinenrichtung

>50, vorzugsweise >60

Querrichtung

>24, vorzugsweise >30

25

Die Dehnfähigkeit vorteilhafter Tuches beträgt vorzugsweise (gemessen nach der Methode ERT 20.2-89)

im trockenen Zustand

45 +/- 15%

Querrichtung

Maschinenrichtung

110 +/- 20%

im getränkten Zustand Maschinenrichtung

45 +/- 15%

Querrichtung

90 +/- 20%

Es ist erfindungsgemäß vorteilhaft, wenn der Tränkungsgrad des Tuches von 1: 10 bis 1:5, bevorzugt von 1: 5 bis 1:4 und ganz besonders bevorzugt von 1: 2,5 bis 1: 3,5 beträgt.

## Die erfindungsgemäße Zubereitung

Die erfindungsgemäße Zubereitung, mit welcher das erfindungsgemäße Textil getränkt ist, enthält erfindungsgemäß vorteilhaft 3-(N-n-Butyl-N-acetyl-amino)propionsäureethylester in der Zubereitung in einer Konzentration von 1 bis 40 Gewichts-%, bevorzugt in einer Konzentration von 5 bis 15 Gewichts-% und erfindungsgemäß besonders bevorzugt in einer konzentration von 5 bis 12,5 Gewichts-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

Neben 3-(N-n-Butyl-N-acetyl-amino)propionsäureethylester kann die erfindungsgemäße ubereitung erfindungsgemäß vorteilhaft ein oder mehrere weitere Repellentien enthalten. Diese können beispielsweise gewählt werden aus der Liste der folgenden Verbindungen:

| Chemische       | Handels-       | Struktur  | Wirksamkeit           |
|-----------------|----------------|---|-----------------------|
| Bezeichnung     | name           |   | (Literatur und Her-   |
| Bezeieimang     |                |   | stellerangaben)       |
| Butopyronoxyl   | Indalone       | Q   | beißende              |
| Butopyronoxyr   | l liddie       | H <sub>3</sub> C O CH <sub>3</sub>  | Insekten <sup>1</sup> |
|                 |                |   |                       |
|                 |                | l I   |                       |
| 2,3;4,5-bis-(2- | MGK-           |   | Schaben und           |
| Butylen)-tetra- | Repellent 11   |   | beißende              |
| hydro-2-        |                | CHO   | Insekten <sup>1</sup> |
| furaldehyd      |                |   |                       |
| N,N-Capryl-     | Repellent 790  | H <sub>3</sub> C N CH <sub>3</sub>  | Schaben, Stech-       |
| säurediethyl-   | Trepeneria res |   | mücken, Stuben-       |
| amid            | 1              | 0° ° ° ° ° ° ° ° ° ° ° ° ° ° ° ° ° ° °  | fliege, Bremsen,      |
| amio            |                |   | Ameisen,              |
|                 |                |   | Spinnentiere          |
| o-Chlor-N,N-    | Kik-Repellent  | CI O CH2-CH3  | Stechmücken,          |
| diethyl-        |                | CI O CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> C-N <sup>C</sup> CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> | Bremsen, Flöhe,       |
| benzamid ir     |                |   | Wanzen, Zecken,       |
| Mischung mi     |                | O II CH2-CH3  | Fliegen, Läuse        |
| 1               |                | C-N'CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>  |                       |
| N,N-Diethyl-    |                |   |                       |
| benzamid        | 1              | •   |                       |

| Chemische         | Handels-      | Struktur   | Wirksamkeit                |
|-------------------|---------------|--|----------------------------|
| i l               | name          |  | (Literatur und Her-        |
| Bezeichnung       | liame         |  | stellerangaben)            |
| Dimethylcarbat    | Dimalone      | 0  | Stechmücken,               |
| Diffictifyicarbat | . Billiaione  | C CH <sub>3</sub>  | insbesondere               |
|                   |               | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>  | Aedes-Arten <sup>1</sup>   |
|                   |               | Ö.   |                            |
| Di-n-propyliso-   | MGK-          | 0  | Hausfliege,                |
| cinchomeronat     | Repellent 326 | H <sub>3</sub> C C   | Buschfliege <sup>1</sup>   |
| Cirionomicronat   |               | C-C CH3  |                            |
|                   |               | Ö  |                            |
| 2-Ethylhexan-     | Rutgers 612   | ОН   | Stechmücken,               |
| i,3-diol          |               | ОН   | Bremsen, Fliegen,          |
| 1                 |               |  | Flöhe, Milben <sup>1</sup> |
| N-Octyl-bi-       | MGK 264       | 0  | Synergist <sup>2</sup>     |
| cycloheptendi-    | Insecticide-  | N-CH <sub>2</sub> -CH-C <sub>4</sub> H <sub>3</sub>                                |                            |
| carboximid        | synergist     |  |                            |
|                   |               | "о .`CH <sub>3</sub>   | 100000                     |
| Piperonyl-        | PBO           | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | Synergist <sup>2</sup>     |
| butoxid           |               | H <sub>2</sub> C' OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )2-OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> |                            |

Erfindungsgemäß bevorzugte zusätzliche Repellentien stellen Dimethylphthalat (Palatinol M, DMP), 1-Piperidincarbonsäure-2-(2-hydroxyethyl)-1-methylpropylester und Emuöl dar.

Erfindungsgemäß bevorzugt ist auch die Kombination aus 3-(N-n-Butyl-N-acetyl-amino)-propionsäureethylester, Emuöl und 1-Piperidincarbonsäure-2-(2-hydroxyethyl)-1-methylpropylester, welches u.a. unter dem Handelsnamen Bayrepel<sup>®</sup> bei der Fa. Bayer AG erhältlich ist.

10 Ein oder mehrere dieser zusätzlichen Repellentien können erfindungsgemäß vorteilhaft in einer Konzentration von 1 bis 10 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung eingesetzt werden.

15

Die Wasserphase der erfindungsgemäßen Zubereitungen kann vorteilhaft übliche kosmetische Hilfsstoffe enthalten, wie beispielsweise Alkohole, insbesondere solche niedriger C-Zahl, vorzugsweise Ethanol und/oder Isopropanol, Diole oder Polyole niedriger C-Zahl sowie 6713Wzbe203056

deren Ether, vorzugsweise Propylenglykol, Glycerin, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonoethyloder -monobutylether, Propylenglykolmonomethyl, -monoethyl- oder -monobutylether, Diethylenglykolmonomethyl- oder -monoethylether und analoge Produkte, Polymere, Schaumstabilisatoren, Elektrolyte, Selbstbräuner (z.B. DHA), Depigmentiermittel sowie insbesondere ein oder mehrere Verdickungsmittel, welches oder welche vorteilhaft gewählt werden können aus der Gruppe Siliciumdioxid, Aluminiumsilikate, Polysaccharide bzw. deren Derivate, z. B. Hyaluronsäure, Xanthangummi, Hydroxypropylmethylcellulose, besonders vorteilhaft aus der Gruppe der Polyacrylate, bevorzugt ein Polyacrylat aus der Gruppe der sogenannten Carbopole, beispielsweise Carbopole der Typen 980, 981, 1382, 2984, 5984, jeweils einzeln oder in Kombination.

Ferner vorteilhaft sind Copolymere aus C<sub>10-30</sub>-Alkylacrylaten und einem oder mehreren Monomeren der Acrylsäure, der Methacrylsäure oder deren Ester.

Vorteilhaft sind Verbindungen, die die INCI-Bezeichnung "Acrylates/C<sub>10-30</sub> Alkyl Acrylate Crosspolymer" tragen. Insbesondere vorteilhaft sind die unter den Handelsbezeichnungen Pemulen TR1 und Pemulen TR2 bei der B. F. Goodrich Company erhältlichen.

Vorteilhaft sind Verbindungen, die die INCI-Bezeichnung Ammoniumacryloyldimethyltaurate/Vinylpyrrolidoncopolymere tragen.

Erfindungsgemäß vorteilhaft weisen das oder die Ammoniumacryloyldimethyltaurate/Vinylpyrrolidoncopolymere die Summenformel  $[C_7H_{16}N_2SO_4]_n$   $[C_6H_9NO]_m$  auf, einer statistischen Struktur wie folgt entsprechend

25

5

10

20

Vorteilhafte Spezies im Sinne der vorliegenden Erfindung sind in den Chemical Abstracts unter den Registraturnummern 58374-69-9, 13162-05-5 und 88-12-0 abgelegt und erhältlich unter der Handelsbezeichnung Aristoflex® AVC der Gesellschaft Clariant GmbH. 6713Wzbe203056

Vorteilhaft sind ferner Copolymere/Crosspolymere umfassend Acryloyldimethyl Taurate, wie beispielsweise Simugel ® EG oder Simugel ® EG von der Gesellschaft Seppic S.A.

- Weitere erfindungsgemäß vorteilhaft zu verwendende Verdickungsmittel sind auch in Wasser lösliche oder dispergierbare anionische Polyurethane. Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind z. B. Polyurethan-1 und/oder Polyurethan-4.
- Vorteilhafte Polyurethane im Sinne der vorliegenden Erfindung sind die unter der Handelsbezeichnung Avalure<sup>TM</sup> UR bei der B. F. Goodrich Company erhältlichen Typen, wie beispielsweise Avalure<sup>TM</sup> UR 445, Avalure<sup>TM</sup> UR 450 und dergleichen. Ferner vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung ist auch das unter der Handelsbezeichnung Luviset Pur ei der BASF erhältliche Polyurethan.
- 15 Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt sind Verdickungsmittel auf Basis von Polyacrylaten. Verdickungsmittel können erfindungsgemäß in einer Konzentration von 0,05 bis 1 Gewichts-% und besonders bevorzugt in einer Konzentration von 0,1 bis 0,5 Gewichts-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung eingesetzt werden.
- 20 Im Rahmen der vorliegenden Offenbarung wird als Oberbegriff für Fette, Öle, Wachse und dergleichen gelegentlich der Ausdruck "Lipide" verwendet, wie dem Fachmanne durchaus geläufig ist. Auch werden die Begriffe "Ölphase" und "Lipidphase" synonym angewandt.
  - Öle und Fette unterscheiden sich unter anderem in ihrer Polarität, welche schwierig zu definieren ist. Es wurde bereits vorgeschlagen, die Grenzflächenspannung gegenüber Wasser als Maß für den Polaritätsindex eines Öls bzw. einer Ölphase anzunehmen. Dabei gilt, dass die Polarität der betreffenden Ölphase umso größer ist, je niedriger die Grenzflächenspannung zwischen dieser Ölphase und Wasser ist. Erfindungsgemäß wird die Grenzflächenspannung als ein mögliches Maß für die Polarität einer gegebenen Ölkomponente angesehen.

Die Grenzflächenspannung ist diejenige Kraft, die an einer gedachten, in der Grenzfläche zwischen zwei Phasen befindlichen Linie der Länge von einem Meter wirkt. Die physikalische Einheit für diese Grenzflächenspannung errechnet sich klassisch nach der Beziehung Kraft/Länge und wird gewöhnlich in mN/m (Millinewton geteilt durch Meter) wiedergegeben. Sie hat positives Vorzeichen, wenn sie das Bestreben hat, die Grenzfläche zu verkleinern. Im umgekehrten Falle hat sie negatives Vorzeichen. Als polar

30

im Sinne der vorliegenden Erfindung werden Lipide angesehen, deren Grenzflächenspannung gegen Wasser weniger als 20 mN/m beträgt als unpolar solche, deren Grenzflächenspannung gegen Wasser mehr als 30 mN/m beträgt. Lipide mit einer Grenzflächenspannung gegen Wasser zwischen 20 und 30 mN/m werden im allgemeinen als mittelpolar bezeichnet.

Polare Öle, sind beispielsweise solche aus der Gruppe der Lecithine und der Fettsäuretriglyceride, namentlich der Triglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12 bis 18 C-Atomen. Die Fettsäuretriglyceride können beispielsweise vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der synthetischen, halbsynthetischen und natürlichen Öle, wie z.B. Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Erdnußöl, Rapsöl, Mandelöl, Palmöl, Kokosöl, Rizinusöl, Veizenkeimöl, Traubenkernöl, Distelöl, Nachtkerzenöl, Macadamianußöl und dergleichen mehr.

15

5

10

Besonders vorteilhafte polare Lipide im Sinne der vorliegenden Erfindung sind alle nativen Lipide, wie z. B. Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Erdnußöl, Rapsöl, Mandelöl, Palmöl, Kokosöl, Rizinusöl, Weizenkeimöl, Traubenkernöl, Distelöl, Nachtkerzenöl, Macadamianußöl, Maiskeimöl, Avocadoöl und dergleichen sowie die im folgenden aufgelisteten.

| Hersteller                             | Handelsname          | . INCI-Name  | Polarität |
|--|----------------------|--|-----------|
|  |                      |  | [mN/m]    |
| Condea Chemie                          | Isofol 14 T          | Butyl Decanol (+)<br>Hexyl Octanol (+)   | 19,8      |
|  | ·                    | Hexyl Decanol (+)<br>Butyl Octanol   |           |
| Lipochemicals INC. /<br>USA (Induchem) | Lipovol MOS-<br>130  | Tridecyl Stearate(+) Tridecyl Trimellitate(+) Dipentaerythrityl Hexacaprylate/Hexaca prate | 19,4      |
| ·                                      | Ricinusoel           |  | 19,2      |
| CONDEA Chemie                          | Isofol Ester<br>0604 |  | 19,1      |
| Huels CONDEA Chemie                    | Miglyol 840          | Propylene Glycol<br>Dicaprylate/Dicaprate  | 18,7      |
| CONDEA Chemie                          | Isofol 12            | Butyl Octanol  | 17,4      |
| Goldschmidt                            | Tegosoft SH          | Stearyl Heptanoate   | 17,8      |

|                          | Avocadooel             |   | 14,5 |
|--------------------------|------------------------|---|------|
| Henkel Cognis            | Cetiol B               | Dibutyl Adipate                                     | 14,3 |
| ALZO (ROVI)              | Dermol 488             | PEG 2<br>Diethylenhexanoate                         | 10,1 |
| Condea Augusta<br>S.P.A. | Cosmacol ELI           | C12-13 Alkyl Lactate                                | 8,8  |
| ALZO (ROVI)              | Dermol 489             | Diethylen Glycol<br>Dioctanoate(/<br>Diisononanoate | 8,6  |
| Condea Augusta<br>S.P.A. | Cosmacol ETI           | Di-C12/13 Alkyl<br>Tartrate                         | 7,1  |
| Henkel Cognis            | Emerest 2384           | Propylene Glycol<br>Monoisostearate                 | 6,2  |
| Henkel Cognis            | Myritol 331            | Cocoglycerides                                      | 5,1  |
| Unichema                 | Prisorine 2041<br>GTIS | Triisostearin                                       | 2,4  |

Ferner kann die Ölphase vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der Dialkylether, der Gruppe der gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkohole. Es ist insbesondere vorteilhaft, wenn die Ölphase einen Gehalt an C<sub>12-15</sub>-Alkylbenzoat aufweist oder vollständig aus diesem besteht.

Ferner kann die Ölphase vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der Guerbetalkohole. Guerbetalkohole s ind b enannt n ach Marcel Guerbet, der i hre H erstellung e rstmalig b eschrieb. Sie entstehen nach der Reaktionsgleichung

$$R-CH2-CH2-OH \xrightarrow{\Delta} R-CH-CH2-OH$$
Katalysator

durch Oxidation eines Alkohols zu einem Aldehyd, durch Aldol-Kondensation des Aldehyds, Abspaltung von Wasser aus dem Aldol- und Hydrierung des Allylaldehyds. Guerbetalkohole sind selbst bei niederen Temperaturen flüssig und bewirken praktisch keine Hautreizungen. Vorteilhaft können sie als fettende, überfettende und auch rückfettend wirkende Bestandteile in Haut- und Haarpflegemitteln eingesetzt werden.

Die Verwendung von Guerbet-Alkoholen in Kosmetika ist an sich bekannt. Solche Species zeichnen sich dann meistens durch die Struktur

5

$$R_1$$
— $C$ — $CH_2$ — $OH$ 
 $R_2$ 

aus. Dabei bedeuten  $R_1$  und  $R_2$  in der Regel unverzweigte Alkylreste.

Erfindungsgemäß vorteilhaft werden der oder die Guerbet-Alkohole gewählt aus der Gruppe, bei denen

R<sub>1</sub> = Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl oder Octyl und

R<sub>2</sub> = Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl oder Tetradecyl.

Erfindungsgemäß bevorzugte Guerbet-Alkohole sind das 2-Butyloctanol - es hat die chemische Struktur

und ist beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Isofol<sup>®</sup> 12 von der Gesellschaft Condea Chemie GmbH erhältlich - und das 2-Hexyldecanol - es hat die chemische Struktur

$$H_{13}C_{6}$$
— $C$ — $CH_{2}$ — $OH$ 
 $C_{10}H_{21}$ 

und ist beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Isofol® 16 von der Gesellschaft Condea Chemie GmbH erhältlich. Auch Mischungen von erfindungsgemäßen Guerbet-Alkoholen sind erfindungsgemäß vorteilhaft zu verwenden. Mischungen aus 2-Butyloctanol und 2-Hexyldecanol sind beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Isofol® 14 von der Gesellschaft Condea Chemie GmbH erhältlich.

Die Gesamtmenge an Guerbet-Alkoholen in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich bis 25,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 15,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Auch beliebige Abmischungen solcher Öl- und Wachskomponenten sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung einzusetzen. Es kann auch gegebenenfalls vorteilhaft 6713Wzbe203056

25

20

sein, Wachse, beispielsweise Cetylpalmitat, als alleinige Lipidkomponente der Ölphase einzusetzen.

Besonders vorteilhafte mittelpolare Lipide im Sinne der vorliegenden Erfindung sind die im folgenden aufgelisteten Substanzen:

| Hersteller  | Handelsname              | INCI-Name                                   | Polarität |
|---|--------------------------|---|-----------|
|   |                          |   | [mN/m]    |
| Stearinerie<br>Dubois Fils                        | DUB VCI 10               | Isodecyl Neopentanoate                      | 29,9      |
| ALZO (ROVI)                                       | Dermol IHD               | Isohexyldecanoate                           | 29,7      |
| ALZO (ROVI)                                       | Dermol 108               | Isodecyl Octanoate                          | 29,6      |
|   | Dihexyl Ether            | Dihexyl Ether                               | 29,2      |
| ALZO (ROVI)                                       | Dermol 109               | Isodecyl 3,5,5 Trimethyl<br>Hexanoate       | 29,1      |
| Henkel Cognis                                     | Cetiol SN                | Cetearyl Isononanoate                       | 28,6      |
| Unichema  | Isopropylpalmit<br>at    | Isopropylpalmitat                           | 28,8      |
| Dow Corning                                       | DC Fluid 345             | Cyclomethicone                              | 28,5      |
| Dow Corning                                       | Dow Corning<br>Fluid 244 | Cyclopolydimethylsiloxan                    | 28,5      |
| Nikko<br>Chemicals<br>Superior<br>Jojoba Oil Gold | Jojobaöl Gold            |   | . 26,2    |
| Wacker  | Wacker AK<br>100         |   | 26,9      |
| ALZO (ROVI)                                       | Dermol 98                | 2- Ethylhexanosäure 3,5,5<br>Trimethylester | 26,2      |
| Dow Corning                                       | Dow Corning<br>Fluid 246 | Offen                                       | 25,3      |
| Henkel Cognis                                     | Eutanol G                | Octyldodecanol                              | 24,8      |
| Condea<br>Chemie                                  | Isofol 16                | Hexyl Decanol                               | 24,3      |
| ALZO (ROVI)                                       | Dermol 139               | Isotridecyl 3,5,<br>Trimethylhexanonanoate  |           |
| Henkel Cognis                                     | Cetiol PGL               | Hexyldecanol (+) Hex<br>Decyl Laurate       |           |
|   | Cegesoft C24             | Octyl Palmitate                             | 23,1      |
| Gattefossé  | M.O.D.                   | Octyldodeceyl Myristate                     | 22,1      |

| Hersteller                 | Handelsname          | INCI-Name   | Polarität |
|----------------------------|----------------------|---|-----------|
|                            | Macadamia<br>Nut Oil |   | 22,1      |
| Bayer AG, Dow Corning      | Silikonöl VP<br>1120 | Phenyl Trimethicone   | 22,7      |
| CONDEA<br>Chemie           | lsocarb 12           | Butyl Octanoicacid  | 22,1      |
| Henkel Cognis              | Isopropylsteara<br>t | Isopropyl Stearate  | 21,9      |
| WITCO,<br>Goldschmidt      | Finsolv TN           | C12-15 Alkyl Benzoate   | 21,8      |
| Dr. Straetmans             | Dermofeel<br>BGC     | Butylene Glycol<br>Caprylate/Caprate                                  | 21,5      |
| Unichema<br>Huels          | Miglyol 812          | Caprylic/Capric Triglyceride  | 21,3      |
| Trivent (über S.<br>Black) | Trivent OCG          | Tricaprylin   | 20,2      |
| ALZO (ROVI)                | Dermol 866           | PEG " Diethylhexanoate/<br>Diisononanoate/ Ethylhexyl<br>Isononanoate | 20,1      |

Unpolare Öle sind beispielsweise solche, welche gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Kohlenwasserstoffe und -wachse, insbesondere Vaseline (Petrolatum), Paraffinöl, Squalan und Squalen, Polyolefine und hydrogenierte Polyisobutene. Unter den Polyolefinen sind Polydecene die bevorzugten Substanzen.

Besonders vorteilhafte unpolare Lipide im Sinne der vorliegenden Erfindung sind die im folgenden aufgelisteten Substanzen:

| Hersteller                 | Handelsname               | INCI-Name                     | Polarität<br>[mN/m] |
|----------------------------|---------------------------|-------------------------------|---------------------|
| Total SA                   | Ecolane 130               | Cycloparaffin                 | 49,1                |
| Neste PAO N.V.             |                           | Polydecene                    | 46.7                |
| (Lief. Hansen & Rosenthal) | Nexbase 2006 FG           |                               |                     |
| Chemische Fabrik Lehrte    | Polysynlane               | Hydrogenated<br>Polyisobutene | 44.7                |
| Wacker                     | Wacker Silikonöl<br>AK 50 | Polydimethylsiloxa<br>n       | 46,5                |

| Hersteller                    | Handelsname               | INCI-Name                      | Polarität |
|-------------------------------|---------------------------|--------------------------------|-----------|
| EC Erdölchemie                | Solvent ICH               | Isohexadecane                  | 43.8      |
| Hansen & Rosenthal Tudapetrol | Pionier 2076              | Mineral Oil                    | 43.7      |
| Hansen & Rosenthal Tudapetrol | Pionier 6301              | Mineral Oil                    | 43.7      |
| Wacker                        | Wacker Silikonöl<br>AK 35 | Polydimethylsiloxa<br>n        | 42,4      |
| EC Erdölchemie GmbH           | Isoeikosan                | Isoeikosan                     | 41.9      |
| Wacker                        | Wacker Silikonöl<br>AK 20 | Polydimethylsiloxa<br>n        | 40,9      |
| Condea Chemie                 | Isofol 1212<br>Carbonat   |                                | 40,3      |
| Gattefossé                    | Softcutol O               | Ethoxydiglycol<br>Oleate       | 40,5      |
| Creaderm                      | Lipodermanol OL           | Decyl Olivate                  | 40,3      |
| Cognis                        | Cetiol S                  | Dioctylcyclohexan<br>e         | 39,0      |
| Hansen & Rosenthal            | Pionier 2071              | Mineral Oil                    | 38.3      |
| Tudapetrol WITCO BV           | Hydrobrite 1000 PO        | Paraffinum Liquidum            | 37,6      |
| Goldschmidt                   | Tegosoft HP               | Isocetyl Palmitate             | 36,2      |
| Condea Chemie                 | Isofol Ester 1693         |                                | 33,5      |
| Condea Chemie                 | Isofol Ester 1260         | _                              | 33,0      |
| Dow Corning                   | Dow Corning Fluid<br>245  | l Cyclopentasiloxan            | 32,3      |
| Unichema                      | Prisorine 2036            | Octyl Isostearate              | 31.6      |
| Cognis                        | Cetiol CC                 | Dicaprylyl<br>Carbonate        | 31,7      |
| ALZO (ROVI)                   | Dermol 99                 | Trimethylhexyl<br>Isononanoate | 31,1      |
| ALZO (ROVI)                   | Dermol 89                 | 2- Ethylhexyl<br>Isononanoate  | 31,0      |
| Cognis                        | Cetiol OE                 | Dicaprylyl Ether               | 30,9      |
|                               | Dihexylcarbonat           | Dihexyl Carbonate              | 30,9      |
| Albemarie S.A.                | Silkflo 366 NF            | Polydecene                     | 30,1      |
| Unichema                      | Estol 1540 EHC            | Octyl Cocoate                  | 30.0      |

Es ist jedoch auch vorteilhaft, Gemische aus höher- und niederpolaren Lipiden und dergleichen zu verwenden. So kann die Ölphase vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Kohlenwasserstoffe und -wachse, der Dialkylether, der Gruppe der gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkohole, sowie der Fettsäuretriglyceride, namentlich der Triglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen. Die Fettsäuretriglyceride können beispielsweise vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der synthetischen, halbsynthetischen und natürlichen Öle, z.B. Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Erdnußöl, Rapsöl, Mandelöl, Palmöl, Kokosöl, Palmkernöl und dergleichen mehr, sofern die im Hauptanspruch geforderten Bedingungen eingehalten werden.

Erfindungsgemäß vorteilhaft zu verwendende Fett- und/oder Wachskomponenten können aus der Gruppe der pflanzlichen Wachse, tierischen Wachse, Mineralwachse und petrochemischen Wachse gewählt werden. Erfindungsgemäß günstig sind beispielsweise Candelillawachs, Carnaubawachs, Japanwachs, Espartograswachs, Korkwachs, Guarumawachs, Reiskeimölwachs, Zuckerrohrwachs, Beerenwachs, Ouricurywachs, Montanwachs, Jojobawachs, Shea Butter, Bienenwachs, Schellackwachs, Walrat, Lanolin (Wollwachs), Bürzelfett, Ceresin, Ozokerit (Erdwachs), Paraffinwachse und Mikrowachse, sofern die im Hauptanspruch geforderten Bedingungen eingehalten werden.

Weitere vorteilhafte Fett- und/oder Wachskomponenten sind chemisch modifzierte Wachse und synthetische Wachse, wie beispielsweise die unter den Handelsbezeichnungen Syncrowax HRC (Glyceryltribehenat), und Syncrowax AW 1C (C<sub>18-36</sub> -Fettsäure) bei der CRODA GmbH erhältlichen sowie Montanesterwachse, Sasolwachse, hydrierte Jojobawachse, synthetische oder modifizierte Bienenwachse (z. B. Dimethicon Copolyol Bienenwachs und/oder C<sub>30-50</sub> -Alkyl Bienenwachs), Polyalkylenwachse, Polyethylenglykolwachse, aber auch chemisch modifzierte Fette, wie z. B. hydrierte Pflanzenöle (beispielsweise hydriertes Ricinusöl und/oder hydrierte Cocosfettglyceride), Triglyceride, wie beispielsweise Trihydroxystearin, Fettsäuren, Fettsäureester und Glykolester, wie beispielsweise C<sub>20-40</sub>-Alkylstearat, C<sub>20-40</sub>-Alkylhydroxystearoylstearat und/oder Glykolmontanat. Weiter vorteilhaft sind auch bestimmte Organosiliciumverbindungen, die ähnliche physikalische Eigenschaften aufweisen wie die genannten Fett- und/oder Wachskomponenten, wie beispielsweise Stearoxytrimethylsilan sofern die im Hauptanspruch geforderten Bedingungen eingehalten werden.

5

10

.30

Erfindungsgemäß können die Fett- und/oder Wachskomponenten sowohl einzeln als auch im Gemisch vorliegen. Auch beliebige Abmischungen solcher Öl- und Wachskomponenten sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung einzusetzen.

- Vorteilhaft wird die Ölphase gewählt aus der Gruppe 2-Ethylhexylisostearat, Octyldodecanol, Isotridecylisononanoat, Butylen Glycol Dicaprylat/Dicaprat, 2-Ethylhexylcocoat, C<sub>12-15</sub>-Alkylbenzoat, Capryl-Caprinsäure-triglycerid, Dicaprylylether sofern die im Hauptanspruch geforderten Bedingungen eingehalten werden.
- Besonders vorteilhaft sind Mischungen aus Octyldodecanol, Capryl-Caprinsäuretriglycerid, Dicaprylylether, Dicaprylyl Carbonat, Cocoglyceriden, oder Mischungen aus
  C<sub>12-15</sub>-Alkybenzoat und 2-Ethylhexylisostearat, Mischungen aus C<sub>12-15</sub>-Alkybenzoat und
  Butylen Glycol Dicaprylat/Dicaprat sowie Mischungen aus C<sub>12-15</sub>-Alkybenzoat, 2-Ethylhexylisostearat und Isotridecylisononanoat sofern die im Hauptanspruch geforderten
  Bedingungen eingehalten werden.

Von den Kohlenwasserstoffen sind Paraffinöl, Cycloparaffin, Squalan, Squalen, hydriertes Polyisobuten bzw. Polydecen vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden. sofern die im Hauptanspruch geforderten Bedingungen eingehalten werden.

Silikone

20

Es kann ebenfalls vorteilhaft sein, die Ölphase der erfindungsgemäßen Zubereitungen teilweise o der vollständig aus der Gruppe der cyclischen und/oder linearen Silicone zu wählen, welche im Rahmen der vorliegenden Offenbarung auch als "Siliconöle" bezeichnet werden. Solche Silicone oder Siliconöle können als Monomere vorliegen, welche in der Regel durch Strukturelemente charakterisiert sind, wie folgt:

$$R_2$$
— $O$ — $Si$ — $O$ — $R_3$ 

30 Silikonöle sind hochmolekulare synthetische polymere Verbindungen, in denen Silicium-Atome über Sauerstoff-Atome ketten- und/oder netzartig verknüpft und die restlichen Valenzen des Siliciums durch Kohlenwasserstoff-Reste (meist Methyl-, seltener Ethyl-, Propyl-, Phenyl-Gruppen u. a.) abgesättigt sind. Als erfindungsgemäß vorteilhaft einzusetzenden linearen Silicone mit mehreren Siloxyleinheiten werden im allgemeinen durch Strukturelemente charakterisiert wie folgt:

wobei die Siliciumatome mit gleichen oder unterschiedlichen Alkylresten und/oder Arylresten substituiert werden können, welche hier verallgemeinernd durch die Reste R<sub>1</sub> - R<sub>4</sub> dargestellt sind (will sagen, dass die Anzahl der unterschiedlichen Reste nicht notwendig auf bis zu 4 beschränkt ist). m kann dabei Werte von 2 - 200.000 annehmen.

Systematisch werden die linearen Silikonöle als Polyorganosiloxane bezeichnet; die methylsubstituierten Polyorganosiloxane, welche die mengenmäßig bedeutendsten Verbindungen dieser Gruppe darstellen und sich durch die folgende Strukturformel auszeichnen

$$\begin{array}{c} \text{CH}_{3} & \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \\ \\ \text{Si} \\ \text{CH}_{3} \end{array} \right] \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \\ \\ \text{Si} \\ \text{CH}_{3} \end{array} \right] \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \\ \\ \text{Si} \\ \text{CH}_{3} \end{array} \right] \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \end{array}$$

15

10

werden auch als Polydimethylsiloxan bzw. Dimethicon (INCI) bezeichnet. Dimethicone gibt es in verschiedenen Kettenlängen bzw. mit verschiedenen Molekulargewichten. Dimethicone unterschiedlicher Kettenlänge und Phenyltrimethicone sind besonders vorteilhafte lineare Silikonöle im Sinne der vorliegenden Erfindung.

.20

25

Besonders vorteilhafte Polyorganosiloxane im Sinne der vorliegenden Erfindung sind ferner beispielsweise Dimethylpolysiloxane [Poly(dimethylsiloxan)], welche z. B. unter den Handelsbezeichnungen ABIL 10 b is 10 000 b ei Th. G oldschmidt e rhältlich s ind. F erner vorteilhaft sind Phenylmethylpolysiloxane (INCI: Phenyl Dimethicone, Phenyl Trimethicone), cyclische Silicone (Octamethylcyclotetrasiloxan bzw. Decamethylcyclopentasiloxan), welche nach INCI auch als Cyclomethicone bezeichnet werden, aminomodifizierte Silicone (INCI: Amodimethicone) und Siliconwachse, z. B. Polysiloxan-Polyalkylen-Copolymere (INCI: Stearyl Dimethicone und Cetyl Dimethicone) und Dialkoxydimethyl-

6713Wzbe203056

polysiloxane (Stearoxy Dimethicone und Behenoxy Stearyl Dimethicone), welche als verschiedene Abil-Wax-Typen bei Th. Goldschmidt erhältlich sind.

Besonders vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind ferner die im folgenden aufgelisteten Silikonöle:

| Hersteller     | Handelsn         | name       | INCI-Name               | Polaritä |
|----------------|------------------|------------|-------------------------|----------|
|                |                  |            |                         | [mN/m]   |
| Wacker         | Wacker<br>AK 100 | Silikonöl  | Polydimethylsiloxa<br>n | 26,9     |
| Wacker         | Wacker<br>AK 50  | Silikonöl  | Polydimethylsiloxa<br>n | 46,5     |
| Wacker         | Wacker<br>AK 35  | Silikonöl  | Polydimethylsiloxa<br>n | 42,4     |
| Wacker         | Wacker<br>AK 20  | Silikonöl  | Polydimethylsiloxa<br>n | 40,9     |
| Dow<br>Corning | Dow Core<br>245  | ning Fluid | Cyclopentasiloxan       | 32,3     |
| Dow<br>Corning | Dow Cor<br>345   | ning Fluid | Cyclomethicone          | 28,5     |

Erfindungsgemäß vorteilhaft einzusetzende cyclische Silicone werden im allgemeinen durch Strukturelemente charakterisiert, wie folgt

$$\begin{bmatrix}
R_1 & R_2 \\
- O - Si - O - Si - I \\
R_3 & R_4
\end{bmatrix}$$

wobei die Siliciumatome mit gleichen oder unterschiedlichen Alkylresten und/oder Arylresten substituiert werden können, welche hier verallgemeinernd durch die Reste  $R_1$  -  $R_4$  dargestellt sind (will sagen, dass die Anzahl der unterschiedlichen Reste nicht notwendig auf bis zu 4 beschränkt ist). n kann dabei Werte von 3/2 bis 20 annehmen. Gebrochene Werte für n berücksichtigen, dass ungeradzahlige Anzahlen von Siloxylgruppen im Cyclus vorhanden sein können.

Besonders vorteilhafte cyclische Silikonöle im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Cyclomethicone, insbesondere Cyclomethicone D5 und/oder Cyclomethicone D6.

Vorteilhafte Silkonöle bzw. Silikonwachse im Sinne der vorliegenden Erfindung sind cyclische und/oder lineare Silikonöle und Silikonwachse.

Es ist besonders vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung das Verhältnis von Lipiden zu Silikonölen in etwa wie 1 : 1 (allgemein x : y) zu wählen.

Vorteilhaft wird Phenyltrimethicon als Siliconöl gewählt. Auch andere Silikonöle, beispielsweise Dimethicon, Phenyldimethicon, Cyclomethicon (Octamethylcyclotetrasiloxan) beispielsweise Hexamethylcyclotrisiloxan, Polydimethylsiloxan, Poly(methylphenylsiloxan), Cetyldimethicon, Behenoxydimethicon sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden.

Vorteilhaft sind ferner Mischungen aus Cyclomethicon und Isotridecylisononanoat, sowie solche aus Cyclomethicon und 2-Ethylhexylisostearat.

Es ist aber auch vorteilhaft, Silikonöle ähnlicher Konstitution wie der vorstehend bezeichneten Verbindungen zu wählen, deren organische Seitenketten derivatisiert, beispielsweise 
polyethoxyliert und/oder polypropoxyliert sind. Dazu zählen beispielsweise Poly-siloxanpolyalkyl-polyether-copolymere wie das Cetyl-Dimethicon-Copolyol sowie das CetylDimethicon-Copolyol (und) Polyglyceryl-4-Isostearat (und) Hexyllaurat

### O/W-Emulgatoren

5

15

25

O/W-Emulgatoren können beispielsweise vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der polyethoxylierten bzw. polypropoxylierten bzw. polyethoxylierten und polypropoxylierten Produkte, z.B.:

- der Fettalkoholethoxylate
- 30 der ethoxylierten Wollwachsalkohole,
  - der Polyethylenglycolether der allgemeinen Formel R-O-(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-)<sub>n</sub>-R',
  - der Fettsäureethoxylate der allgemeinen Formel R-COO-(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-)<sub>n</sub>-H,
  - der veretherten Fettsäureethoxylate der allgemeinen Formel
- 35 R-COO-(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-)<sub>n</sub>-R',
  - der veresterten Fettsäureethoxylate der allgemeinen Formel

6713Wzbe203056

R-COO-(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-)<sub>n</sub>-C(O)-R',

- der Polyethylenglycolglycerinfettsäureester
- der ethoxylierten Sorbitanester
- der Cholesterinethoxylate
- 5 der ethoxylierten Triglyceride
  - der Alkylethercarbonsäuren der allgemeinen Formel
     R-O-(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH nd n eine Zahl von 5 bis 30 darstellen,
  - der Polyoxyethylensorbitolfettsäureester,
  - der Alkylethersulfate der allgemeinen Formel R-O-(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-)<sub>n</sub>-SO<sub>3</sub>-H
- der Fettalkoholpropoxylate der allgemeinen Formel R-O-(-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O-)<sub>n</sub>-H,
  - der Polypropylenglycolether der allgemeinen Formel R-O-(-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O-)<sub>n</sub>-R',
- der propoxylierten Wollwachsalkohole,
- der veretherten Fettsäurepropoxylate
   R-COO-(-CH₂-CH(CH₃)-O-)<sub>n</sub>-R',
  - der veresterten Fettsäurepropoxylate der allgemeinen Formel R-COO-(-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O-)<sub>n</sub>-C(O)-R',
  - der Fettsäurepropoxylate der allgemeinen Formel
- 20 R-COO-(-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O-)<sub>n</sub>-H,
  - der Polypropylenglycolglycerinfettsäureester
  - der propoxylierten Sorbitanester
  - der Cholesterinpropoxylate
  - der propoxylierten Triglyceride
  - der Alkylethercarbonsäuren der allgemeinen Formel
     R-O-(-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)O-)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH
  - der Alkylethersulfate bzw. die diesen Sulfaten zugrundeliegenden Säuren der allgemeinen Formel R-O-(-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O-)<sub>n</sub>-SO<sub>3</sub>-H
  - der Fettalkoholethoxylate/propoxylate der allgemeinen Formel
- 30 R-O- $X_n$ - $Y_m$ -H,
  - der Polypropylenglycolether der allgemeinen "Formel R-O-X<sub>n</sub>-Y<sub>m-</sub>R",
  - der veretherten Fettsäurepropoxylate der allgemeinen Formel  $R\text{-}COO\text{-}X_n\text{-}Y_m\text{-}R'$ ,
- der Fettsäureethoxylate/propoxylate der allgemeinen Formel R-COO-X<sub>n</sub>-Y<sub>m</sub>-H,.

Erfindungsgemäß besonders vorteilhaft werden die eingesetzten polyethoxylierten bzw. polypropoxylierten bzw. polyethoxylierten und polypropoxylierten O/W-Emulgatoren gewählt aus der Gruppe der Substanzen mit HLB-Werten von 11 - 18, g anz besonders vorteilhaft mit HLB-Werten von 14,5 - 15,5, sofern die O/W-Emulgatoren gesättigte Reste R und R' aufweisen. Weisen die O/W-Emulgatoren ungesättigte Reste R und/oder R' auf, oder liegen Isoalkylderivate vor, so kann der bevorzugte HLB-Wert solcher Emulgatoren auch niedriger oder darüber liegen.

Es ist von Vorteil, die Fettalkoholethoxylate aus der Gruppe der ethoxylierten Stearylal10 kohole, Cetylalkohole, Cetylstearylalkohole (Cetearylalkohole) zu wählen. Insbesondere bevorzugt sind:

Polyethylenglycol(13)stearylether (Steareth-13), Polyethylenglycol(14)stearylether (Steareth-14), Polyethylenglycol(15)stearylether (Steareth-15), Polyethylenglycol(16)stearylether (Steareth-16), Polyethylenglycol(17)stearylether (Steareth-17), Polyethylenglycol(18)stearylether (Steareth-18), Polyethylenglycol(19)stearylether (Steareth-19), Polyethylenglycol(20)stearylether (Steareth-20),

Polyethylenglycol(12)isostearylether (Isosteareth-12), Polyethylenglycol(13)isostearylether (Isosteareth-13), Polyethylenglycol(14)isostearylether (Isosteareth-14), Polyethylenglycol-(15)isostearylether (Isosteareth-15), Polyethylenglycol(16)isostearylether (Isosteareth-16), Polyethylenglycol(17)isostearylether (Isosteareth-17), Polyethylenglycol(18)isostearylether (Isosteareth-18), Polyethylenglycol(19)isostearylether (Isosteareth-19), Polyethylenglycol-(20)isostearylether (Isosteareth-20),

Polyethylenglycol(13)cetylether (Ceteth-13), Polyethylenglycol(14)cetylether (Ceteth-14), Polyethylenglycol(15)cetylether (Ceteth-15), Polyethylenglycol(16)cetylether (Ceteth-16), Polyethylenglycol(17)cetylether (Ceteth-17), Polyethylenglycol(18)cetylether (Ceteth-18), Polyethylenglycol(19)cetylether (Ceteth-19), Polyethylenglycol(20)cetylether (Ceteth-20),

Polyethylenglycol(13)isocetylether (Isoceteth-13), Polyethylenglycol(14)isocetylether (Isoceteth-14), Polyethylenglycol(15)isocetylether (Isoceteth-15), Polyethylenglycol(16)isocetylether (Isoceteth-16), Polyethylenglycol(17)isocetylether (Isoceteth-17), Polyethylenglycol(18)isocetylether (Isoceteth-18), Polyethylenglycol(19)isocetylether (Isoceteth-19), Polyethylenglycol(20)isocetylether (Isoceteth-20),

5

20

30

Polyethylenglycol(12)oleylether (Oleth-12), Polyethylenglycol(13)oleylether (Oleth-13), Polyethylenglycol(14)oleylether (Oleth-14), Polyethylenglycol(15)oleylether (Oleth-15),

Polyethylenglycol(12)laurylether (Laureth-12), Polyethylenglycol(12)isolaurylether (Isolaureth-12).

Polyethylenglycol(13)cetylstearylether (Ceteareth-13), Polyethylenglycol(14)cetylstearylether (Ceteareth-14), Polyethylenglycol(15)cetylstearylether (Ceteareth-15), Polyethylenglycol(16)cetylstearylether (Ceteareth-16), Polyethylenglycol(17)cetylstearylether (Ceteareth-17), Polyethylenglycol(18)cetylstearylether (Ceteareth-18), Polyethylenglycol(19)cetylstearylether (Ceteareth-19), Polyethylenglycol(20)cetylstearylether (Ceteareth-20),

Es ist ferner von Vorteil, die Fettsäureethoxylate aus folgender Gruppe zu wählen:

Polyethylenglycol(20)stearat, Polyethylenglycol(21)stearat, Polyethylenglycol(22)stearat, Polyethylenglycol(23)stearat, Polyethylenglycol(24)stearat, Polyethylenglycol(25)stearat,

Polyethylenglycol(12)isostearat, Polyethylenglycol(13)isostearat, Polyethylenglycol(14)isostearat, Polyethylenglycol(15)isostearat, Polyethylenglycol(16)isostearat, Polyethylenglycol(17)isostearat, Polyethylenglycol(18)isostearat, Polyethylenglycol(19)isostearat, Polyethylenglycol(21)isostearat, Polyethylenglycol(22)isostearat, Polyethylenglycol(23)isostearat, Polyethylenglycol(24)isostearat, Polyethylenglycol(25)isostearat,

Polyethylenglycol(12)oleat, Polyethylenglycol(13)oleat, Polyethylenglycol(14)oleat, Polyethylenglycol(15)oleat, Polyethylenglycol(16)oleat, Polyethylenglycol(17)oleat, Polyethylenglycol(18)oleat, Polyethylenglycol(20)oleat

Als ethoxylierte Alkylethercarbonsäure bzw. deren Salz kann vorteilhaft das Natriumlaureth-11-carboxylat verwendet werden.

Als Alkylethersulfat kann Natrium Laureth 1-4 sulfat vorteilhaft verwendet werden.

Als ethoxyliertes Cholesterinderivat kann vorteilhaft Polyethylenglycol(30)Cholesterylether verwendet werden. Auch Polyethylenglycol(25)Sojasterol hat sich bewährt.

Als ethoxylierte Triglyceride können vorteilhaft die Polyethylenglycol(60) Evening Primrose Glycerides verwendet werden (Evening Primrose = Nachtkerze)

35

30

5

10

Weiterhin ist von Vorteil, die Polyethylenglycolglycerinfettsäureester aus der Gruppe Polyethylenglycol(20)glyceryllaurat, Polyethylenglycol(21)glyceryllaurat, Polyethylenglycol(22)glyceryllaurat, Polyethylenglycol(23)glyceryllaurat, Polyethylenglycol(6)glycerylcaprat/caprinat, Polyethylenglycol(20)glyceryloleat, Polyethylenglycol(20)glyceryllaurat, Polyethylenglycol(18)glyceryloleat/cocoat zu wählen.

Es ist ebenfalls günstig, die Sorbitanester aus der Gruppe Polyethylenglycol(20)sorbitanmonolaurat, Polyethylenglycol(20)sorbitanmonostearat, Polyethylenglycol(20)sorbitanmonoleat zu wählen.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind die folgenden O/W-Emulgatoren bzw. Emulgatormischungen:

Erfindungsgemäß vorteilhaft beträgt die Gesamtkonzentration an Emulgatoren in der Zubereitung von 0,5 bis 8,5 Gewichts-%, bevorzugt von 0,75 bis 6,0 Gewichts-% und ganz besonders bevorzugt von 0,1 bis 2,5 Gewichts-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

Erfindungsgemäß vorteilhaft können auch pharmazeutisch oder dermatologisch wirkende Substanzen wie beispielsweise die Haut beruhigende, entzündungshemmende Substanzen Tannin, Panthenol, Allantoin, beispielsweise zählen Hierzu sein. eingearbeitet sowie (z.B. Hydrocortison) Glucocorticoide Antiphlogistika, Antihistaminika, Pflanzenwirkstoffe wie Azulen und Bisabolol, Glycyrrhizin, Hamamelin und Pflanzenextrakte wie Kamille, aloe vera, Hamazelis, Süßholzwurzel.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind dabei die Verbindungen Aloe Vera, Panthenol und Hamamelisextrakt, erfindungsgemäß besonders bevorzugt ist Hamamelisextrakt.

Ein oder mehrere dieser entzündungshemmenden Substanzen können erfindungsgemäß vorteilhaft in der Zubereitung in einer Gesamtkonzentration von 0,1 bis 20 Gewichts-%, bevorzugt in einer Konzentration von 1,0 bis 12,5 Gewichts-% und ganz besonders bevorzugt in einer Konzentration von 2,5 bis 8,5 Gewichts-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung, enthalten sein.

5

10

15

20

30

Erfindungsgemäß vorteilhaft kann die erfindungsgemäße Zubereitung ein oder mehrere Antioxidantien enthalten. Vorteilhaft werden die Antioxidantien gewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminosäuren (z. B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z. B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z. B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z. B.  $\alpha$ -Carotin,  $\beta$ -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z. B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z. B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-,  $\gamma$ -Linoleyl-, Cholesteryl - und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z. B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Buthioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z. B. pmol bis μmol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z. B. α-Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin),  $\alpha$ -Hydroxysäuren (z. B. Zitronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z. B. γ-Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z. B. Ascorbylpalmitat, Mg - Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z. B. Vitamin E - acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin A - palmitat) sowie Konyferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate, Ferulasäure und Nordihydroguajakharzsäure, Butylhydroxyanisol, Derivate, Butylhydroxytoluol, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Zink und dessen Derivate (z. B. ZnO, ZnSO<sub>4</sub>) Selen und dessen Derivate (z. B. Selenmethionin), Stilbene und deren Derivate (z. B. Stilbenoxid, Trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

Die Menge der Antioxidantien (eine oder mehrere Verbindungen) in den Zubereitungen beträgt vorzugsweise 0,001 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

Sofern Vitamin E und/oder dessen Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

5

10

15

20

30

Sofern Vitamin A, bzw. Vitamin-A-Derivate, bzw. Carotine bzw. deren Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

- Es ist insbesondere vorteilhaft, wenn die kosmetischen und/oder dermatologischen Zubereitungen gemäß der vorliegenden Erfindung kosmetische oder dermatologische Wirkstoffe enthalten, wobei bevorzugte Wirkstoffe Antioxidantien sind, welche die Haut vor oxidativer Beanspruchung schützen können.
- Weitere vorteilhafte Wirkstoffe im Sinne der vorliegenden Erfindung sind natürliche Wirkstoffe und/oder deren Derivate, wie z. B. alpha-Liponsäure, Phytoen, D-Biotin, Coenzym Q10, alpha-Glucosylrutin, Carnitin, Carnosin, natürliche und/oder synthetische Isoflavonoide, Kreatin, Kreatinin, Taurin und/oder ß-Alanin.
- Die erfindungsgemäße Zubereitung kann erfindungsgemäß vorteilhaft ein oder mehrere Selbstbräuner enthalten. Als Selbstbräuner werden erfindungsgemäß vorteilhaft unter anderem eingesetzt: Glycerolaldehyd, Hydroxymethylglyoxal, γ-Dialdehyd, Erythrulose, 6-Aldo-D-Fructose, Ninhydrin, 5-Hydroxy-1,4-naphtochinon (Juglon), 2-Hydroxy-1,4-naphtochinon (Lawson).

Die erfindungsgemäße Zubereitung kann erfindungsgemäß vorteilhaft ein oder mehrere Depigmentiermittel enthalten. Als erfindungsgemäß vorteilhafte Depigmentierungsmittel können beispielsweise Dicarbonsäuren wie 8-Hexadecen-1,16-dicarbonsäure (Dioic acid, CAS-Nummer 20701-68-2), Kojisäure, Ascorbinsäure und Azelainsäure sowie deren Derivate eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäße Zubereitung kann erfindungsgemäß vorteilhaft ein oder mehrere UV-Lichtschutzfilter enthalten. Als erfindungsgemäß vorteilhafte UV-Lichtschutzfilter können beispielsweise die folgenden Verbindungen eingesetzt werden:

#### **Anorganische Pigmente**

Bevorzugte anorganische Pigmente sind Metalloxide und/oder andere in Wasser schwerlösliche oder unlösliche Metallverbindungen, insbesondere Oxide des Titans ( $TiO_2$ ), Zinks ( $ZnO_3$ ), Eisens (z. B.  $Fe_2O_3$ ), Zirkoniums ( $ZrO_2$ ), Siliciums ( $SiO_2$ ), Mangans (z. B. MnO), Aluminiums ( $Al_2O_3$ ), Cers (z. B.  $Ce_2O_3$ ), Mischoxide der entsprechenden Metalle s owie Abmischungen aus solchen Oxiden, sowie das Sulfat des Bariums ( $BaSO_4$ ).

20

30

Die Titandioxid- Pigmente können sowohl in der Kristallmodifikation Rutil als auch Anatas vorliegen und können im Sinne der vorliegenden Erfindung vorteilhaft oberflächlich behandelt ("gecoatet") sein, wobei beispielsweise ein hydrophiler, amphiphiler oder hydrophober Charakter gebildet werden bzw. erhalten bleiben soll. Diese Oberflächenbehandlung kann darin bestehen, dass die Pigmente nach an sich bekannten Verfahren mit einer dünnen hydrophilen und/oder hydrophoben anorganischen und/oder organischen Schicht versehen werden. Die verschiedenen Oberflächenbeschichtung können im Sinne der vorliegenden Erfindung auch Wasser enthalten.

- Beschriebene beschichtete und unbeschichtete Titandioxide können im Sinne vorliegender Erfindung auch in Form kommerziell erhältlicher öliger oder wässriger Vordispersionen zur Anwendung kommen. Diesen Vordispersionen können vorteilhaft Dispergierhilfmittel und/oder Solubilisationsvermittler zugesetzt sein.
- 15 Die erfindungsgemäßen Titandioxide zeichnen sich durch eine Primärpartikelgröße zwischen 10 nm bis 150 nm aus.

| Handelsname                       | Coating                                   | zusätzliche Bestand-<br>teile der Vordispersion | Hersteller        |
|-----------------------------------|---|---|-------------------|
| MT-100TV                          | Aluminiumhydroxid<br>Stearinsäure         | -   | Tayca Corporation |
| MT-100Z                           | Aluminiumhydroxid<br>Stearinsäure         |   | Tayca Corporation |
| MT-100F                           | Stearinsäure<br>Eisenoxid                 |   | Tayca Corporation |
| MT-500SAS                         | Alumina, Silica<br>Silikon                |   | Tayca Corporation |
| MT-100AQ                          | Silica<br>Aluminiumhydroxid<br>Alginsäure | -   | Tayca Corporation |
| Eusolex T-2000                    | Alumina                                   | <u>-</u>  | Merck KgaA        |
| Eosolex TS                        | Alumina, Stearinsäure                     | -   | Merck KgaA        |
| Titandioxid P25                   | None                                      | -   | Degussa           |
| Titandioxid T805<br>(Uvinul TiO₂) | Octyltrimethylsilan                       | -   | Degussa           |
| UV-Titan X170                     | Alumina<br>Dimethicone                    | -   | Kemira            |
| UV-Titan X161                     | Alumina, Silica                           | -   | Kemira            |

|                 | Stearinsäure      |                          |                      |
|-----------------|-------------------|--------------------------|----------------------|
| Tioveil AQ 10PG | Alumina<br>Silica | Wasser<br>Propylenglycol | Solaveil<br>Uniquema |
| Mirasun TiW 60  | Alumina           | Wasser                   | Rhone-Poulenc        |
|                 | Silica            |                          |                      |

Im Sinne der vorliegenden Erfindung sind besonders bevorzugte Titandioxide das MT-100 Z und MT-100 TV von Tayca Corporation, Eusolex T-2000 und Eusolex TS von Merck und das Titandioxid T 805 von Degussa.

5

Zinkoxide können im Sinne der vorliegenden Erfindung auch in Form kommerziell erhältlicher öliger oder wässriger Vordispersionen zur Anwendung kommen. Erfindungsgemäß geeignete Zinkoxidpartikel und Vordispersionen von Zinkoxidpartikeln zeichnen sich durch eine Primärpartikelgröße von < 300 nm aus und sind unter folgenden Handelsbezeichnungen bei den aufgeführten Firmen erhältlich:

| • | 417 |
|---|-----|
|   | TU  |
|   |     |

| Handelsname | Coating           | Hersteller     |
|-------------|-------------------|----------------|
|             | 2% Dimethicone    | BASF           |
| Z- Cote HP1 | 278 Diffetheorie  | BASF           |
| Z- Cote     | 5% Dimethicone    | H&R            |
| ZnO NDM     | 7% Dimethicone    | M. Tayca Corp. |
| MZ 707M     | 1 /8 Biffethoeffe | Elementis      |
| Nanox 500   | 1                 | H&R            |
| ZnO Neutral |                   |                |

Besonderes bevorzugte Zinkoxide im Sinne der Erfindung sind das Z-Cote HP1 von der Firma BASF und das Zinkoxid NDM von der Firma Haarmann & Reimer.



Die Gesamtmenge an einem oder mehreren anorganischen Pigmenten in der fertigen kosmetischen Zubereitung wird vorteilhaft aus dem Bereich 0,1 Gew.-% bis 25 Gew.-% gewählt, vorzugsweise 0,5 Gew.-% bis 18 Gew.-%.

## 20 Organische Pigmente

Vorteilhaftes organisches Pigment im Sinne der vorliegenden Erfindung ist das 2,2'-Methylen-bis-(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol) [INCI: Bisoctyltriazol], welches unter der Handelsbezeichnung Tinosorb® M bei der CIBA-Chemikalien GmbH erhältlich ist.

25

### Weitere UV-Lichtschutzfilter

Vorteilhafte UV-A-Filtersubstanzen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Dibenzoylmethanderivate, insbesondere das 4-(tert.-Butyl)-4'-methoxydibenzoylmethan (CAS-Nr. 6713Wzbe203056

70356-09-1), welches von Givaudan unter der Marke Parsol® 1789 und von Merck unter der Handelsbezeichnung Eusolex® 9020 verkauft wird.

Weitere vorteilhafte UV-A-Filtersubstanzen sind die Phenylen-1,4-bis-(2-benzimidazyl)-3,3'-5,5'-tetrasulfonsäure und ihre Salze, besonders die entsprechenden Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salze, insbesondere das Phenylen-1,4-bis-(2-benzimidazyl)-3,3'-5,5'-tetrasulfonsäure-bis-natriumsalz mit der INCI-Bezeichnung Bisimidazylate, welches beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Neo Heliopan AP bei Haarmann & Reimer erhältlich ist.

10

5

Ferner vorteilhaft sind das 1,4-di(2-oxo-10-Sulfo-3-bornylidenmethyl)-Benzol und dessen Salze (besonders die entsprechenden 10-Sulfato-verbindungen, insbesondere das entsprechende Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salz), das auch als Benzol-1,4-di(2-oxo-3-bornylidenmethyl-10-sulfonsäure) bezeichnet wird.

15

Weitere vorteilhafte UV-A-Filtersubstanzen sind Hydroxybenzophenone, die sich durch die folgende Strukturformel auszeichnen:

worin

20

30

- R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl oder C₃-C₁₀-Cycloalkenyl bedeuten, wobei die Substituenten R¹ und R² gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-Ring bilden können und
- R<sup>3</sup> einen C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl Rest bedeutet.

25 Ein besonders vorteilhaftes Hydroxybenzophenon im Sinne der vorliegenden Erfindung ist der 2-(4'-Diethylamino-2'-hydoxybenzoyl)-benzoesäurehexylester (auch: Aminobenzophenon), welcher unter dem Handelsnamen Uvinul A Plus bei der Fa. BASF erhältlich ist.

Vorteilhafte UV-Filtersubstanzen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind ferner sogenannte Breitbandfilter, d.h. Filtersubstanzen, die sowohl UV-A- als auch UV-B-Strahlung absorbieren.

Vorteilhafte Breitbandfilter oder UV-B-Filtersubstanzen sind beispielsweise Bis-Resorcinyltriazinderivate mit der folgenden Struktur:

$$\mathbb{R}^2$$

wobei R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Alkylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bzw. ein einzelnes Wasserstoffatom darstellen. Insbesondere bevorzugt sind das 2,4-Bis-{[4-(2-Ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin (INCI: Aniso Triazin), welches unter der Handelsbezeichnung Tinosorb® S bei der CIBA-Chemikalien GmbH erhältlich ist.

Besonders vorteilhafte Zubereitungen im Sinne der vorliegenden Erfindung, die sich durch einen hohen bzw. sehr hohen UV-A-Schutz auszeichnen, enthalten bevorzugt mehrere UV-A- und/oder Breitbandfilter, insbesondere Dibenzoylmethanderivate [beispielsweise das 4-(tert.-Butyl)-4'-methoxydibenzoylmethan], Benzotriazolderivate [beispielsweise das 2,2'-Methylen-bis-(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol)], Phenylen-1,4-bis-(2-benzimidazyl)-3,3'-5,5'-tetrasulfonsäure und/oder ihre Salze, das 1,4-di(2-oxo-10-Sulfo-3-bornylidenmethyl)-Benzol und/oder dessen Salze und/oder das 2,4-Bis-{[4-(2-Ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin, jeweils einzeln oder in beliebigen Kombinationen miteinander.

20 Auch andere UV-Filtersubstanzen, welche das Strukturmotiv

$$\begin{array}{c|c}
 & R_1 & R_2 \\
 & N & N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & R_3 & N & N & N
\end{array}$$

aufweisen, sind vorteilhafte UV-Filtersubstanzen im Sinne der vorliegenden Erfindung, beispielsweise die in der Europäischen Offenlegungsschrift EP 570 838 A1 beschriebenen s-Triazinderivate, deren chemische Struktur durch die generische Formel

5

wiedergegeben wird, wobei

einen verzweigten oder unverzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest, einen C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylrest, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>- Alkylgruppen, darstellt, X ein Sauerstoffatom oder eine NH-Gruppe darstellt,

X

 $R_1$ 

10

einen verzweigten oder unverzweigten  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkylrest, einen  $C_5$ - $C_{12}$ -Cycloalkylrest, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren  $C_1$ - $C_4$ - Alkylgruppen, oder ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetallatom, eine Ammoniumgruppe oder eine Gruppe der Formel

$$A = 
\begin{bmatrix}
O - CH_2 - CH - \\
R_3
\end{bmatrix}_{n}$$

15

bedeutet, in welcher

A einen verzweigten oder unverzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest, einen C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyloder Arylrest darstellt, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen,

R<sub>3</sub> ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellt,

n eine Zahl von 1 bis 10 darstellt,

5

10

15

 $R_2$  einen verzweigten oder unverzweigten  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkylrest, einen  $C_5$ - $C_{12}$ -Cycloalkylrest, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren  $C_1$ - $C_4$ - Alkylgruppen, darstellt, wenn X die NH-Gruppe darstellt, und

einen verzweigten oder unverzweigten  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkylrest, einen  $C_5$ - $C_{12}$ -Cycloalkylrest, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren  $C_1$ - $C_4$ - Alkylgruppen, oder ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetallatom, eine Ammoniumgruppe oder eine Gruppe der Formel

$$A = \begin{bmatrix} O - CH_2 - CH - \\ R_3 \end{bmatrix}_{r}$$

bedeutet, in welcher

A einen verzweigten oder unverzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest, einen C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyloder Arylrest darstellt, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen,

R<sub>3</sub> ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellt,

n eine Zahl von 1 bis 10 darstellt,

20 wenn X ein Sauerstoffatom darstellt.

Besonders bevorzugte UV-Filtersubstanz im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ferner ein unsymmetrisch substituiertes s-Triazin, dessen chemische Struktur durch die Formel

wiedergegeben wird, welches im Folgenden auch als Dioctylbutylamidotriazon (INCI: Dioctylbutamidotriazone) bezeichnet wird und unter der Handelsbezeichnung UVASORB HEB bei Sigma 3V erhältlich ist.

5

Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung ist auch ein symmetrisch substituiertes s-Triazin, das 4,4',4"-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyltriimino)-tris-benzoësäure-tris(2-ethylhexylester), synonym: 2,4,6-Tris-[anilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)]-1,3,5-triazin (INCI: Octyl Triazone), welches von der BASF Aktiengesellschaft unter der Warenbezeichnung UVINUL® T 150 vertrieben wird.

10

Auch in der Europäischen Offenlegungsschrift 775 698 werden bevorzugt einzusetzende Bis-Resorcinyltriazinderivate beschrieben, deren chemische Struktur durch die generische Formel

$$R_1$$
 OH  $N$  OH  $O-R_2$ 

15

wiedergegeben wird, wobei R<sub>1</sub> , R<sub>2</sub> und A<sub>1</sub> verschiedenste organische Reste repräsentieren.

Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind ferner das 2,4-Bis-{[4-(3-sulfonato)-2-hydroxy-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin Natriumsalz, das

2,4-Bis-{[4-(3-(2-Propyloxy)-2-hydroxy-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin, das 2,4-Bis-{[4-(2-ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-[4-(2-methoxyethyl-carboxyl)-phenylamino]-1,3,5-triazin, das 2,4-Bis-{[4-(3-(2-propyloxy)-2-hydroxy-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-[4-(2-ethyl-carboxyl)-phenylamino]-1,3,5-triazin, das 2,4-Bis-{[4-(2-ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-(1-methyl-pyrrol-2-yl)-1,3,5-triazin, das 2,4-Bis-{[4-tris(trimethylsiloxy-silylpropyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin und das 2,4-Bis-{[4-(1',1',1',3',5',5',5'-Heptamethylsiloxy-2"-methyl-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin.

10

Ein vorteilhafter Breitbandfilter im Sinne der vorliegenden Erfindung ist das 2,2'-Methylenbis-(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol), welches unter der Handelsbezeichnung Tinosorb® M bei der CIBA-Chemikalien GmbH erhältlich ist.

15

30

Vorteilhafter Breitbandfilter im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ferner das 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-[2-methyl-3-[1,3,3,3-tetramethyl-1-[(trimethylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl]-phenol (CAS-Nr.: 155633-54-8) mit der INCl-Bezeichnung Drometrizole Trisiloxane.

20 Die UV-B- und/oder Breitband-Filter können öllöslich oder wasserlöslich sein. Vorteilhafte öllösliche UV-B- und/oder Breitband-Filtersubstanzen sind z. B.:

- 3-Benzylidencampher-Derivate, vorzugsweise 3-(4-Methylbenzyliden)campher, 3-Benzylidencampher;
- 4-Aminobenzoesäure-Derivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)-benzoesäure(2-ethylhexyl)ester, 4-(Dimethylamino)benzoesäureamylester;
- 2,4,6-Trianilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin;
- Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzalmalonsäuredi(2-ethylhexyl)ester;
- Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure(2-ethylhexyl)ester, 4-Methoxy-zimtsäureisopentylester;
- Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon
- sowie an Polymere gebundene UV-Filter.

35 Vorteilhafte wasserlösliche UV-B- und/oder Breitband-Filtersubstanzen sind z. B.:

 Salze der 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure, wie ihr Natrium-, Kalium- oder ihr Triethanolammonium-Salz, sowie die Sulfonsäure selbst;

- Sulfonsäure-Derivate des 3-Benzylidencamphers, wie z. B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure, 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornylidenmethyl)sulfonsäure und deren Salze.
- Besonders vorteilhafte bei Raumtemperatur flüssige UV-Filtersubstanzen im Sinne der vor-5 liegenden Erfindung sind Homomenthylsalicylat (INCI: Homosalate), 2-Ethylhexyl-2-Octyl Salicylate), hydroxybenzoat (2-Ethylhexylsalicylat, Octylsalicylat, INCI: Isopropylbenzylsalicylat und Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure(2ethylhexyl)ester (2-Ethylhexyl-4-methoxycinnamat, INCI: Octyl Methoxycinnamate) und 4-Methoxyzimtsäureisopentylester (Isopentyl-4-methoxycinnamat, INCI: Isoamyl p-Meth-10 Ethoxycarbonylvinyl)-phenoxy)propenyl)-methoxysiloxan/ 3-(4-(2,2-bis oxycinnamate), Dimethylsiloxan - Copolymer (INCI: Dimethicodiethylbenzalmalonat) welches beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Parsol® SLX bei Hoffmann La Roche erhältlich ist.
- Eine weitere erfindungsgemäß vorteilhaft zu verwendende Lichtschutzfiltersubstanz ist das Ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat (Octocrylen), welches von BASF unter der Bezeichnung Uvinul<sup>®</sup> N 539 erhältlich ist.
- Es kann auch von erheblichem Vorteil sein, polymergebundene oder polymere UV-Filtersubstanzen in Zubereitungen gemäß der vorliegenden Erfindung zu verwenden, insbesondere solche, wie sie in der WO-A-92/20690 beschrieben werden.

Die Liste der genannten UV-Filter, die im Sinne der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, soll selbstverständlich nicht limitierend sein.

Vorteilhaft enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen die Substanzen, die UV-Strahlung im UV-A- und/oder UV-B-Bereich absorbieren, in einer Gesamtmenge von z.B. 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1,0 bis 15,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, um kosmetische Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, die das Haar bzw. die Haut vor dem gesamten Bereich der ultravioletten Strahlung schützen. Sie können auch als Sonnenschutzmittel fürs Haar oder die Haut dienen.

# Vitamine und Vitaminderivate

Hierzu zählen unter anderem die Vitamine A, B<sub>1-6</sub>, B<sub>12</sub>, C, D, E, F, H, K und PP sowie deren Derivate. Diese können erfindungsgemäß vorteilhaft in einer Konzentration von 0,001 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,05 - 7 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 0,5 - 5 Gew.-%, jeweils

bezogen auf das Gesamtgewicht der Teilzubereitung, in welcher sie enthalten sind, enthalten sein.

Als erfindungsgemäß bevorzugte Vitaminderivate werden dabei Retinylpalmitat, 5 Ascorbylglucosid, Tocopherylacetat, Tocopherylpalmitat, Niacinamid, Panthenol eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen Zubereitungen können kosmetische Hilfsstoffe enthalten, wie sie üblicherweise in solchen Zubereitungen verwendet werden, z. B. Antioxidantien, Konservierungsmittel, Parfüme, antimikrobielle Wirkstoffe, Mittel zum Verhindern des Schäumens, Farbstoffe, Pigmente, die eine färbende Wirkung haben, Selbstbräuner, Bleichmittel, Verdickungsmittel, oberflächenaktive Substanzen, Emulgatoren, weich machende Substanzen, anfeuchtende und/oder feucht haltende Substanzen, Fette, Öle, Wachse oder andere übliche Bestandteile einer kosmetischen Formulierung wie Alkohole, Polyole, Polymere, Schaumstabilisatoren, Elektrolyte, organische Lösungsmittel oder Silikonderivate.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen und/oder dermatologischen Zubereitungen können wie üblich zusammengesetzt sein und zum Schutz der Haut und/oder der Haare vor Belästigung durch Blut saugende oder beißende Insekten und andere Parasiten dienen. Sie können aber auch primär dem Schutz der Haut vor UV-Strahlung und/oder Hautalterung oder als Pflegeprodukte zur Hautbefeuchtung, Hautpflege nach dem Sonnenbad (sogenannte After-sun- oder Après-sun-Produkte) erfindungsgemäß vorteilhaft verwendet werden.

Zur Anwendung werden die erfindungsgemäßen kosmetischen und/oder dermatologischen Formulierungen in der für Kosmetika und Dermatika üblichen Weise auf die Haut und/oder die Haare in ausreichender Menge aufgebracht.

Erfindungsgemäß ist die Verwendung eines erfindungsgemäßen Textils (mit der erfindungsgemäßen Tränkung) als Insekten abwehrendes Mittel für den menschlichen Körper und die den menschlichen Körper und/oder das Textil umgebenden Raum von schneller und lang anhaltender Wirksamkeit.

10

15

20

#### **Vergleichsversuche**

Versuch I) Auftragungsmenge

Es wurde ein herkömmliches Vlies und ein erfindungsgemäßes, baumwollhaltiges Vlies jeweils mit einer identischen Menge der erfindungsgemäßen Zubereitung getränkt und von 5 Probanden in einem einheitlichen, genau definierten Verfahren auf die Haut aufgetragen. Vor und nach der Auftragung wurde das Tuch gewogen und auf diese Weise die Menge an aufgetragener Zubereitung auf der Haut bestimmt.

| Probandenanzahl Herkömmliches Vlies |                    | Baumwollhaltiges Vlies |  |  |  |  |
|-------------------------------------|--------------------|------------------------|--|--|--|--|
| 5                                   | 1,52 g (gemittelt) | 1,80 g (gemittelt)     |  |  |  |  |

10

5

Fazit: Mit den erfindungsgemäßen Tüchern lassen sich unter identischen Versuchsbedingungen ca 20% mehr an erfindungsgemäßer Zubereitung auf die Haut auftragen.

15 Versuch II) Insekten abweisende Langzeit-Wirkung

Es wurden je 300-400 Mücken vom Typ aedes aegypti (Männchen und Weibchen) in einem kubischen Käfig (30 x 30 x 30 cm) für die Tests herangezogen. Um sicher zu stellen, dass die Mücken bei der Durchführung des Tests "hungrig" waren, bekamen sie seit dem Vorabend des Tests kein Zuckerwasser mehr als Nahrung. Die Tests wurden am Folgetag zwischen 8 und 11 Uhr morgens durchgeführt. Die Tests wurden unter den Standartbedingungen (27 °C, 70 %-80 % relative Luftfeuchtigkeit) durchgeführt.



30

20

Die Tests wurden an 5 Versuchspersonen durchgeführt. Hierzu wurde auf ihren Unterarmen mit dem repellenthaltigen Tuch auf einer Fläche von 500 cm² nach einer einheitlichen, vorgegebenen Prozedur gewischt. Als Test-Tücher (mit jeweils gleichem kosmetischen Trägersystem) dienten:

- eine erfindungsgemäße Zubereitung (A) enthaltend 5 Gew.-% Repellent 3535 aufgebracht auf einem Tuch ohne Baumwolle (70% Viskose/30% PET)
- eine Zubereitung (B) enthaltend 5 Gew.-% Repellent 3535 aufgebracht auf einem Tuch mit Baumwollanteil (40% Viskose/50% PET/10% Baumwolle, =erfindungsgemäßes Tuch)

Die Hand der Testperson wurde durch einen Handschuh geschützt, der Oberarm mit einer Plastikmanschette vor den Mücken geschützt.

Zur Durchführung des Tests wurde der präparierte Unterarm der Versuchsperson für jeweils eine Testperiode von 10 Minuten in den Mückenkäfig hineingehalten und zwar dergestalt, dass nur die mit der Zubereitung behandelte Hautfläche den Mücken zugänglich war. Der Test wurde in einem Zeitraum von drei Stunden durchgeführt. Es wurde die Zahl der Mücken registriert die

- a) sich der behandelten Hautfläche auf einen Abstand von weniger als 3 cm annäherten und
- b) in die behandelte Hautfläche stachen/bissen.
- 10 Als Kontrollmessung wurden ferner die unbehandelten Unterarme von Testpersonen vermessen.

|  | Zahl der aktiv<br>(Positiv-Kontı |                    | Abstand von        | Zahl der Mücken die den<br>Abstand von 3 cm<br>unterschreiten |                 | ken, die<br>en     |  |
|--|----------------------------------|--------------------|--------------------|---|-----------------|--------------------|--|
|  | Zubereitung (A)                  | Zubereitung<br>(B) | Zubereitung<br>(A) | Zubereitung<br>(B)  | Zubereitung (A) | Zubereitung<br>(B) |  |
| 2<br>Stunden<br>nach<br>dem<br>Auftragen | ca. 150                          | ca. 1 <u>5</u> 0   | 50                 | 40  |                 | 2                  |  |
| 3<br>Stunden<br>nach<br>dem<br>Auftragen | ca. 150                          | ca. 150            | 30                 | 65  | 15              | 8                  |  |

In diesen Tests konnte gezeigt werden, dass der Zusatz von Baumwolle im Tuch etwa zu einer Halbierung der Mückenangriffe führte.

Die folgenden Beispiele, sollen die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erläutern, ohne dass aber beabsichtigt ist, die Erfindung auf diese Beispiele zu beschränken. Die Zahlenwerte in den Beispielen bedeuten Gewichtsprozente, bezogen auf das Gesamtgewicht der jeweiligen Zubereitungen.

### Beispiele

O/W-Emulsion mit Repellent; Tuchmaterial: 40% VIS/50% PET/10% Cott; Tränkung 1: 3,5

| O/W-Emulsion mit Repellent, Tuchmaterial, 40 | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|
| Glycerylsterat                               | 1,Ó    |        |        | 0,5    | 0,25   |
| Polyethylenglycol(40)stearat                 | 5,0    |        | 5      |        |        |
| Triglycerinmethylglucosedistearat            |        | 5,5    |        |        | 2,5    |
| Sorbitanstearat                              |        | 1,5    | 3      |        |        |
| Cyclomethicon                                | 1,5    | 5      | 8,0    | 5,0    | 1,5    |
| Dimethicon                                   | 5,0    | 1,0    | 5,0    | 12,0   | 1,0    |
| Behenylalkohol                               | 1      |        | 2      | 1      |        |
| Stearylalkohol                               |        | 1      |        | 11     |        |
| Ethylbutylacetylaminopropionat               | 5      | 10     | 15     | 20     | 7,5    |
| Cetylstearylalkohol                          |        |        | 1      | 11     |        |
| hydriertes Polyisobuten                      | 0,5    | 0,75   | 1,0    | 2,0    | 0,25   |
| Octyldodecanol                               | 0,5    | 1,0    | 0,75   | 3,0    | 0,25   |
| Parfum                                       | q,s,   | q,s,   | q,s,   | q,s,   | q,s,   |
| Methylparaben                                | 0,4    | 0,1    | 0,05   | 0,3    | 0,4    |
| Propylparaben                                | 0,3    | 0,4    | 0,25   | 0,15   |        |
| Iodopropynylbutylcarbamat                    |        |        | 0,05   |        | 0,1    |
| Glycerin                                     | 5      | 10     | 3      | 15     | 7,5    |
| modifizierte Stärke                          |        | 2,5    |        | 0,15   |        |
| Wasser                                       | ad 100 |

O/W-Emulsion mit Repellent; Tuchmaterial: 40% VIS/50% PET/10% Cott; Tränkung 1: 2,5

|                                   | 6      | 7      | 8      | 9      | 10     |
|-----------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Polyethylenglycol(21)stearylether | 1      |        | 2,5    | 2      | 1,5    |
| Polyethylenglycol(2)stearylether  | 1      |        | 4,5    | 3      | 2,5    |
| Cetearylglucosid                  |        | 8      |        |        |        |
| Cyclomethicon                     | 1,5    | 5      | 8,0    | 2,0    | 1,5    |
| Dimethicon                        | 5,0    | 3,0    | 5,0    | 1,0    | 1,0    |
| Behenylalkohol                    | 3      | 2      |        | 1      |        |
| Stearylalkohol                    | 3      | 2      |        | 2      |        |
| Cetylstearylalkohol               | 3      | 4      |        |        | 2      |
| hydriertes Polyisobuten           | 0,5    | 0,75   | 1,0    | 2,0    | 0,25   |
| Ethylbutylacetylaminopropionat    | 5      | 10     | 15     | 20     | 7,5    |
| Octyldodecanol                    | 0,5    | 1,0    | 0,75   | 3,0    | 0,25   |
| Glycerin                          | 5      | 10     | 15     | 3      | 7,5    |
| Panthenol                         | 0,5    | 1,0    | 0,75   | 0,25   | 0,1    |
| Parfum                            | q,s,   | q,s,   | q,s,   | q,s,   | q,s,   |
| Methylparaben                     | 0,4    | 0,1_   | 0,05   | 0,3    | 0,4    |
| Propylparaben                     | 0,3    | 0,4    | 0,25   | 0,15   |        |
| Iodopropynylbutylcarbamat         |        |        | 0,05   |        | 0,1    |
| modifizierte Stärke               | 0,5    |        |        | 0,15   |        |
| Wasser                            | ad 100 |

6713Wzbe203056

| O/W-Emulsion mit Repellent; Tuchmaterial: 40% VIS/50% PET/10% Cott; Tränkung 1: 3,5 |             |          |          |           |        |  |
|---|-------------|----------|----------|-----------|--------|--|
|   | 11          | 12       | 13       | 14        | 15     |  |
| Glycerylsteratcitrat  | 1,0         | 0,5      | 0,1      | 0,5       | 0,3    |  |
| Polyethylenglycol(20)cetearylether  | 3,5         | 1,0      | 5        |           |        |  |
| Triglycerinmethylglucosedistearat   |             |          |          |           | 2,5    |  |
| Ethylbutylacetylaminopropionat  | 5           | 5        | 15       | 20        | 7,5    |  |
| Cyclomethicon   |             |          | <u> </u> | 1         | 7,0    |  |
| Dimethicon  | 0,5         | 3,0      | 0,75     | 1,5       | 0,2    |  |
| Behenylalkohol  | 1           |          | 2        | 1 1       | 0,2    |  |
| Dicaprylylcarbonat  | 3           | 5        | 10       | 15        | 5      |  |
| Stearylalkohol  |             |          |          | 1         | 0,2    |  |
| Cetylstearylalkohol   |             |          | 1        | 1         | 0,2    |  |
| Tocopherol  | 0,5         | 0,5      | 0,75     | 0,25      | 0,2    |  |
| Octyldodecanol  | 0,5         |          | 0,75     | 3,0       |        |  |
| Panthenol   | 0,5         | <b>—</b> | 0,75     | 0,25      | 0,25   |  |
| Carbomer  | 0,05        | 0,35     | 0,15     | 0,23      | 0,1    |  |
| Parfum  | q,s,        | q,s,     | q,s,     |           |        |  |
| Caprylic/Capric Triglycerid   | 1           | 5        | 3        | q,s,<br>5 | q,s,   |  |
| Methylparaben   | 0,4         | 0,3      | 0,05     | 0,3       | 10     |  |
| Propylparaben   | 0,3         |          | 0,05     |           | 0,4    |  |
| lodopropynylbutylcarbamat   |             |          | 0,25     | 0,15      | 0,1    |  |
| Phenoxyethanol  |             | 0,5      |          | 0,15      |        |  |
| Sorbitol  | 10          |          |          | 5         |        |  |
| Butylenglykol   |             |          |          | 5         | 40     |  |
| Propylenglykol  |             |          | 10       | 5         | 10     |  |
| Glycerin  | <del></del> | 7,5      |          |           |        |  |
| Wasser  | ad 100      | ad 100   | ad 100   | ad 100    | ad 100 |  |

O/W-Emulsion mit Repellent; Tuchmaterial: 40% VIS/50% PET/10% Cott; Tränkung 1: 5

|  | 70 110700 | 70 1 - 17 10 | 7 /0 COLL, | Tankung   | 1. 3   |
|--|-----------|--------------|------------|-----------|--------|
|  | 16        | 17           | 18         | 19        | 20     |
| Glycerylsteratcitrat                   | 1,0       | 0,75         | 0,1        | 0,5       | 0,3    |
| Polyethylenglycol(20)cetearylether     | 1,0       |              | 2          | 1,5       |        |
| Triglycerinmethylglucosedistearat      |           | 5,5          |            |           | 2,5    |
| Ethylbutylacetylaminopropionat         | 5         | 10           | 15         | 20        | 7,5    |
| Cyclomethicon                          | 2         | 4            | 6          | 1         | 3      |
| Dimethicon                             |           | 0,5          | 0,75       | <b>——</b> |        |
| Behenylalkohol                         | 1         |              | 2          | 1         | 0,2    |
| Stearylalkohol                         |           | 1            |            | 1         | 0,2    |
| Cetylstearylalkohol                    |           |              | 1          | 1         | 0,2    |
| Mineralöl                              | 0,5       | 0,75         | 1,0        | 2,0       | 0,25   |
| Octyldodecanol                         | 0,5       | 1,0          | 0,75       | 3,0       | 0,25   |
| Panthenol                              | 0,5       | 1,0          | 0,75       | 0,25      | 0,1    |
| Carbomer                               | 0,05      | 0,1          | 0,15       | 0,1       |        |
| Parfum                                 | q,s,      | q,s,         | q,s,       | q,s,      | q,s,   |
| Dicaprylylcarbonat 🗦                   | · 3       | 5            | 10         | 15        | 5      |
| Tocopherol Caprylic/Capric Triglycerid | 0,5       | 1,0          | 0,75       | 0,25      | 0,1    |
| Caprylic/Capric Triglycerid            | 1         | 2            | 3          | 5         | 10     |
| Methylparaben                          | 0,4       | 0,1          | 0,05       | 0,3       | 0,4    |
| Phenonip                               | 0,3       | 0,4          | 0,25       | 0,15      |        |
| lodopropynylbutylcarbamat              |           |              | 0,05       |           | 0,1    |
| modifizierte Stärke                    |           | 2,5          |            | 0,15      |        |
| Glycerin                               | 3         | 5            | 8          | 12        | 10     |
| Wasser                                 | ad 100    | ad 100       | ad 100     |           | ad 100 |



O/W-Emulsion mit Repellent; Tuchmaterial: 40% VIS/50% PET/10% Cott; Tränkung 1: 2,5

|   | 21     | 22     | 23     | 24     | 25     |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|
| Glycerylsteratcitrat  | 1,0    | 0,75   | 0,1    | 0,5    | 3,0    |
| Sorbitanstearat   | 4,5    |        | 3,5    | 1,5    |        |
| Triglycerinmethylglucosedistearat                             |        | 5,5    |        | 5,5    | 2,5    |
| 1-Piperidincarbonsäure-2-(2-hydroxyethyl)-1-methylpropylester | 5      | 10     | 6      | 15     | 10     |
| Ethylbutylacetylaminopropionat                                | 2,5    | 15     | 6      | 2      | 7,5    |
| Emuöl   | 2      | 4      | 6      | 1      | 3      |
| Hammamelisextrakt   |        | 0,5    | 0,75   |        |        |
| Kamillenextrakt   | 1      |        | 2      | 1      | 0,2    |
| Stearylalkohol  |        | 1      |        | 1      | 0,2    |
| Cetylstearylalkohol   |        |        | 1      | 1      | 0,2    |
| Mineralöl   | 0,5    | 0,75   | 1,0    | 2,0    | 0,25   |
| Octyldodecanol  | 0,5    | 1,0    | 0,75   | 3,0    | 0,25   |
| Panthenol   | 0,5    | 1,0    | 0,75   | 0,25   | 0,1    |
| Carbomer  | 0,05   | 0,1    | 0,15   | 0,1    |        |
| Parfum · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·                  | q,s,   | q,s,   | q,s,   | q,s,   | q,s,   |
| Dicaprylylcarbonat  | 3      | 5      | 10     | 15     | 5      |
| Tocopherol  | 0,5    | 1,0    | 0,75   | 0,25   | 0,1    |
| Caprylic/Capric Triglycerid                                   | 1      | 2      | 3      | 5      | 10     |
| Methylparaben   | 0,4    | 0,1    | 0,05   | 0,3    | 0,4    |
| Phenonip  | 0,3    | 0,4    | 0,25   | 0,15   |        |
| Bisabolol   |        |        | 0,05   |        | 0,1    |
| modifizierte Stärke   |        | 2,5    |        | 0,15   |        |
| Glycerin  | 3      | 5      | 8      | 12     | 10     |
| Wasser  | ad 100 |

#### <u>Patentansprüche</u>

- Textil enthaltend Baumwollfasern getränkt mit einer Zubereitung enthaltend 3-(N-n-Butyl-N-acetyl-amino)propionsäureethylester.
- 2. Textil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Zubereitung um eine Öl-in-Wasser-Emulsion (O/W-Emulsion) handelt.
- Textil nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Textilstoff gebildet wird aus
  - 1-30 Gewichts-% Baumwollfasern,
- 9-80 Gewichts-% Viskosefasern und
  19-90 Gewichts-% Polyester,
  jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Textils.
  - 4. Textil nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Baumwollfasern im Textil zur Textiloberfläche hin zunimmt.
  - 5. Textil nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Textil um ein Tuch aus Vlies-Material handelt.
- 6. Textil nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Textil eine durchschnittliche Dicke von 0,4 mm bis 2 mm aufweist.
- Textil nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass 3-(N-n-Butyl-N-acetyl-amino)propionsäureethylester in der Zubereitung in einer Konzentration von 1,0 bis 40 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung enthalten ist.
- 8. Textil nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Tränkungsgrad des Tuches von 2,0 bis 10,0 g/cm beträgt.
- Textil nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitung einen oder mehrere entzündungshemmende Substanzen in einer Gesamtkonzentration von 0,1 bis 20,0 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung, enthält.
- 10. Verwendung eines Textils nach einem der vorhergehenden Ansprüche als Insekten abwehrendes Mittel für den menschlichen Körper und die den menschlichen Körper und/oder das Textil umgebenden Raum von schneller und lang anhaltender Wirksamkeit.

15

10

5

20

# **Zusammenfassung**

Textil getränkt mit einer Zubereitung enthaltend 3-(N-n-Butyl-N-acetyl-amino)propionsäureethylester.

# Document made available under the **Patent Cooperation Treaty (PCT)**

International application number: PCT/EP04/052635

International filing date:

22 October 2004 (22.10.2004)

Document type:

Certified copy of priority document

Document details:

Country/Office: DE

Number:

103 49 665.3

Filing date: 24 October 2003 (24.10.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 14 March 2005 (14.03.2005)

Remark:

Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)



# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

□ BLACK BORDERS
□ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
□ FADED TEXT OR DRAWING
□ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
□ SKEWED/SLANTED IMAGES
□ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
□ GRAY SCALE DOCUMENTS
□ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
□ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.